Über Photoreaktionen mit Schwefelchloriden

(Photo-Sulfenchlorierung)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

ECKART W. SCHMIDT

aus Essen/Ruhr

1964

7721

Über Photoreaktionen mit Schwefelchloriden

(Photo-Sulfenchlorierung)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

ECKART W. SCHMIDT

aus Essen/Ruhr

1964

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Januar 1964

Dekan: Professor Dr.-Ing. G. Möllenstedt

1. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen Müller

2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Auterhoff

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. E u g e n M ü l l e r ,

Direktor des Chemischen Institutes der Universität Tübingen, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse und für die Unterstützung der Arbeit herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547602_0062

Inhaltsübersicht

Theoretischer Teil

		Seite
	Problemstellung	1
A.	Photoreaktionen gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Schwefelchloriden	3
I.	Photoreaktionen gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Schwefeldichlorid (Photo-Sulfenchlorierung)	3
1.	Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen .	3
	a. Arbeitsweise	3
	b. Identifizierung der Reaktionsprodukte	5
	c. Der wirksame Spektralbereich	8
	d. Einfluß der Belichtungszeit	12
	e. Einfluß des Reaktionsvolumens	16
	f. Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis	17
2.	Photo-Sulfenchlorierung homologer Cycloalkane .	18
3.	Photo-Sulfenchlorierung offenkettiger gesättigter Kohlenwasserstoffe	20
4.	Andere Photoreaktionen mit Schwefeldichlorid ..	23
II.	Photoreaktionen gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Dichlordisulfan	25
1.	Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen .	25
2.	Photoreaktionen von Dichlordisulfan mit Cycloalkanen und Alkanen	28
III.	Zum Reaktionsmechanismus der Photoreaktionen von Schwefelchloriden mit gesättigten Kohlenwasserstoffen	29
1.	Der Mechanismus der Photo-Sulfenchlorierung ...	30
2.	Experimentelle Untersuchungen zur Frage des Reaktionsmechanismus	32
	a. Ermittlung der Quantenausbeute	32
	b. Einfluß von Radikalfängern	33
3.	Zum Mechanismus der Photoreaktion mit Dichlordisulfan	34
4.	Zum Mechanismus der Photoreaktion von Sulfensäurechloriden mit Cyclohexan	35
5.	Übersicht des Gesamtmechanismus der Photo-Sulfenchlorierung	37
IV.	Reaktionen von Cycloalkylradikalen mit Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen	41
V.	Die thermische Sulfenchlorierung	43

Seite

B. Anhang zum theoretischen Teil: Die Absorptionsspektren der Schwefelchloride 44

1. Spektren von Schwefeldichlorid im UV und Sichtbaren und deren Anwendung zur Untersuchung des SCl_2-Zersetzungsgleichgewichtes 44

2. UV-Spektren von S_2Cl_2 und S_3Cl_2 46

C. Zur Chemie der aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Sulfensäurederivate 47

1. Eigenschaften und bisherige Herstellungsmöglichkeiten aliphatischer Sulfensäurechloride und Alkyl-chlor-disulfane 47

2. Bisher bekannte Reaktionen der Sulfensäurechloride 49

3. Neue Reaktionen mit Sulfensäurechloriden 49

Zusammenfassung 53

Experimenteller Teil

I. Allgemeines 55

II. Belichtungsversuche mit Schwefeldichlorid 56

1. Beschreibung der Apparaturen 56

2. Identifizierung der Reaktionsprodukte 67

3. Quantitative Untersuchung des Reaktionsablaufes . 74

4. Relative Reaktivität der Cycloalkane 76

5. Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus. 78

6. Photo-Sulfenchlorierung von Alkanen und Cyclohexylchlorid 80

7. Photoreaktionen mit Sulfensäurechloriden 82

III. Belichtungsversuche mit Dichlordisulfan, Dichlortrisulfan und Dibromdisulfan 83

IV. Andere Belichtungsversuche mit Schwefelverbindungen 88

V. Herstellung von Vergleichssubstanzen 89

1. Cycloalkylmercaptane 89

2. Dicycloalkyldisulfide 90

3. Cycloalkan-sulfensäurechloride -..... 91

4. Bereits bekannte Reaktionen mit Sulfensäurechloriden 95

5. Neue Reaktionen mit Sulfensäurechloriden 95

6. Cyclohexyl-chlor-disulfan 99

VI. Analytik 102

Literaturhinweise 105

Problemstellung

Aliphatische bzw. cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe können verschiedene photochemische Reaktionen nach dem allgemeinen Schema

$$R\,H + X\text{-}Cl \xrightarrow{h\nu} R\text{-}X + H\text{-}Cl$$

eingehen, wobei X = -Cl, -Br, $-SO_2Cl$, -NO, -SCN oder -CN sein kann. Man spricht daher von Photo-Chlorierung [1], Photo-Bromierung [2], Photo-Sulfochlorierung [3], Photo-Nitrosierung bzw. Photo-Oximierung [4,5], Photo-Rhodanierung [6] und Photo-Cyanierung [7,8].

Bei Anwendung von Dichlormonosulfan (= Schwefeldichlorid) $S\,Cl_2$ oder Dichlordisulfan S_2Cl_2, also mit X = -SCl oder X = -SSCl sollte man als Reaktionsprodukte nach obigem Schema Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlor-monosulfane (= Alkan- bzw. Cycloalkan-sulfensäurechloride) respektive Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlor-disulfane erwarten nach :

$$R\,H + S\,Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R\text{-}S\text{-}Cl + H\text{-}Cl \qquad (A)$$

$$R\,H + S_2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R\text{-}S\text{-}S\text{-}Cl + H\text{-}Cl \qquad (B)$$

Die Reaktion (A) kann man als " Photo-Sulfenchlorierung " [9] bezeichnen. Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, Reaktionen dieser Art aufzufinden und gegebenenfalls zu präparativ brauchbaren Verfahren zu gestalten.

Bei allen Umsetzungen nach dem eingangs formulierten Schema dient das eingestrahlte Licht zur homolytischen Spaltung der X-Cl - Bindung. Die entstehenden Chloratome starten eine Reaktionskette, deren Länge von der Art der jeweiligen Reagentien abhängig ist. Wie schon in früheren Arbeiten [10] festgestellt wurde, kann die Reaktion eines kurzlebigen Kohlenstoffradikals R· mit einer Interhalogen- oder Pseudohalogenverbindung grundsätzlich in zwei Richtungen verlaufen:

$$R\cdot + X\text{-}Cl \longrightarrow \begin{cases} R\text{-}X + Cl\cdot & (\alpha) \\ R\text{-}Cl + X\cdot & (\beta) \end{cases}$$

Es ist erstaunlich, daß entgegen thermodynamischen Überlegungen *) bei allen bisher untersuchten Reaktionen dieses Typs das Radikal R· sich mit dem elektropositiveren Partner X verbindet. So entsteht bei X = Br ein Alkylbromid [2], bei X = NO eine Nitrosoverbindung [4,5], bei X = SCN ein Alkylrhodanid [6] und bei X = CN ein entsprechendes Nitril [7,10]. Wenn man den Rest -SCl bzw. -SSCl formal ebenfalls als den elektropositiveren Rest auffaßt **), so ist erklärlich, daß die Reaktion nicht nach

$$R\,H \;+\; 2\,SCl_2 \xrightarrow{h\nu} R\text{-}Cl \;+\; ClSSCl \;+\; H\text{-}Cl$$

verläuft ***), sondern nach dem Schema:

$$R\,H \;+\; SCl_2 \xrightarrow{h\nu} R\text{-}S\text{-}Cl \;+\; H\text{-}Cl \quad .$$

Neben Photoreaktionen vom anfangs erwähnten Typ sind auch solche bekannt, die als Abfangreaktion mit Radikalfängern verlaufen, z.B. die Photo-Oximierung mit NO und Cl_2 nach Eugen Müller u. Mitarbb.[12], ferner solche, bei denen eine Radikalotropie auftritt, wie die Sulfochlorierung mit SO_2 und Cl_2 nach C.F.Reed [13], sowie eine Umsetzung von Cyclohexan mit CS_2 und Cl_2, die von M.S.Kharasch u.K.Eberly[14] gefunden wurde. Inbesondere letztere Reaktion steht in einem gewissen Zusammenhang mit der Photo-Sulfenchlorierung und wird daher in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen.

Von den vielen Möglichkeiten bei der Wahl der in Umsetzung zu bringenden Kohlenwasserstoffe werden geradkettige Alkane von n-Pentan bis n-Heptan, Polyäthylen und Cycloalkane der Untersuchung zugeführt. In der Reihe der Cycloalkane wird die relative Reaktivität von Cycloaliphaten in Radikalreaktionen am Beispiel der Photo-Sulfenchlorierung einer weiteren Untersuchung unterzogen.

Da die Chemie der aliphatischen Sulfensäurechloride bisher wegen der beschränkten Zugänglichkeit und der extremen

---

*) Für X = Br würde die gemäß (ß) verlaufende Reaktion 14 kcal/Mol mehr liefern als die nach (α).

**) Die Polarisation der ClSSCl-Molekel in Richtung $ClS_2^{\delta\oplus}$-Cl wurde bewiesen [11].

***) Unter den Produkten der Photo-Sulfenchlorierung findet man nur geringe Mengen R-Cl und ClSSCl .

Zersetzlichkeit der Verbindungen nur wenig bearbeitet worden ist, werden zum Abschluß der vorliegenden Arbeit einige Reaktionen mit den nun leichter zugänglichen Cycloalkansulfensäurechloriden beschrieben, und zwar werden dabei nicht nur einige schon bekannte Reaktionstypen nachgearbeitet und verbessert, sondern es werden auch neue, bisher nicht beschriebene Reaktionstypen mitgeteilt.

T h e o r e t i s c h e r T e i l

A. Photoreaktionen gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Schwefelchloriden

Schwefeldichlorid SCl_2, Dichlordisulfan S_2Cl_2 und Dichlortrisulfan S_3Cl_2 werden auf ihre Reaktionsfähigkeit in photochemischen Umsetzungen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen untersucht. Zwar läßt sich, wie vorweggenommen werden darf, die Photo-Sulfenchlorierung mit den verschiedensten gesättigten Kohlenwasserstoffen *) durchführen, doch wird zur Ausarbeitung der Reaktionen bevorzugt Cyclohexan verwendet, bei dessen Monosubstitutionsprodukten keine Stellungsisomerie zu erwarten ist und über dessen Verhalten in photochemischen Radikalreaktionen schon zahlreiche Erfahrungen vorliegen.

I. Photoreaktionen gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Schwefeldichlorid (Photo-Sulfenchlorierung)

1. Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen

a. Arbeitsweise

Die Arbeitsweise und die zu verwendende Apparatur richten sich nach der Art der Lichtquelle und des in Reaktion zu bringenden Kohlenwasserstoffs. Flüssige Kohlenwasserstoffe werden mit Schwefeldichlorid gemischt**) und bei möglichst tiefer Temperatur zur Belichtung eingesetzt. Feste Kohlenwasserstoffe, z.B. Cyclododecan, müssen in Schwefeldichlorid oder einem

*) Alkene und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind für die Photo-Sulfenchlorierung völlig ungeeignet, weil sie die Schwefelchloride an der Mehrfachbindung addieren.

**) Das Eingasen von Schwefeldichlorid bringt keine Vorteile.

geeigneten Lösungsmittel, z.B. Tetrachlormethan, belichtet werden. Über die Photo-Sulfenchlorierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe liegen noch keine Erfahrungen vor.

Das in die Reaktion einzusetzende Schwefeldichlorid ist nicht beständig, sondern befindet sich in einem ständigen Zersetzungsgleichgewicht (vgl.l.c. [30]) :

$$2\ SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2 + Cl_2 ,$$

dessen Einstellungsgeschwindigkeit durch die später beschriebenen spektrospkopischen Untersuchungen veranschaulicht wird (vgl. S. 44). Da Dichlordisulfan und auch Chlor jeweils eigene Photoreaktionen geben können, erschwert ihre Anwesenheit die Beurteilung der Reaktionen des Schwefeldichlorids. Man kann diese Schwierigkeit weitgehend vermeiden, indem man stets frisch destilliertes Schwefeldichlorid in die Reaktion einsetzt und zur Stabilisierung einen Tropfen Phosphortrichlorid zugibt. Das verwendete Schwefeldichlorid sollte nicht älter als eine Stunde sein; trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen sind aber in den belichteten Ansätzen immer noch kleine Mengen Dichlordisulfan und dessen Reaktionsprodukte nachweisbar- - eine Beobachtung, für die es verschiedene Erklärungen gibt (vgl. S.37).

Zur Ausarbeitung wird eine Belichtungsapparatur nach Eugen Müller, D.Fries u.H.Metzger [15] mit einer S 81-Quecksilber-Hochdrucklampe verwendet (vgl. Exper. Teil). Belichtet man z.B. Cyclohexan und Schwefeldichlorid, so zersetzt sich der nach Abdestillieren der überschüssigen Reaktionsteilnehmer unter Normaldruck erhaltene, gelbe, ölige, übelriechende Rückstand sehr rasch unter Selbsterwärmung, HCl-Abspaltung und Schwarzfärbung. Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit sowohl des eingesetzten Schwefeldichlorids als auch der entstehenden Reaktionsprodukte muß man auf peinlichen Feuchtigkeitsausschluß achten. Die im Laufe der Arbeit gewonnenen Erfahrungen über die Zersetzungs- und Hydrolyseeigenschaften der Schwefelchloride und Sulfensäurechloride führten zur Entwicklung einer geeigneten Apparatur (vgl. Exp. Teil S. 56) und einer den Erfordernissen der Reaktion angepaßten Arbeitsweise.

b. Identifizierung der Reaktionsprodukte

Zur Identifizierung der keinesfalls aus einer einheitlichen Substanz bestehenden Reaktionsprodukte müssen die überschüssigen Reaktionsteilnehmer nach dem Belichten bei möglichst niedriger Temperatur aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Die erhaltenen Gemische lassen sich durch einfache Destillation nicht trennen. Zwar erhält man im Hochvakuum im Falle des Cyclopentan- oder Cyclohexan-sulfensäurechlorids zunächst geringe Mengen eines gelben Kondensates, jedoch erfolgt im Destillationskolben bald eine heftige Zersetzungsreaktion, sodaß die Destillation abgebrochen werden muß. Auch das gelbe Kondensat zersetzt sich sehr rasch, wenn man es nicht sofort auf Trockeneistemperatur abkühlt; nur unter speziellen Voraussetzungen, z.B. in der Kurzwegdestillationsapparatur nach Utzinger, ist es möglich, die sehr zersetzlichen Cycloalkan-sulfensäurechloride im Höchstvakuum zu destillieren und auf diese Weise in reiner Form zu gewinnen.

Da sich Cycloalkan-sulfensäurechloride, vorallem im Gemisch mit den anderen bei der Photo-Sulfenchlorierung anfallenden Reaktionsprodukten, als solche schlecht identifizieren lassen, setzt man sie in geeigneter Weise zu stabilen Derivaten um. Dazu eignet sich die Umsetzung mit Dimethylamin zum Sulfensäuredimethylamid, bzw. mit Kaliumcyanid zum Cycloalkylrhodanid oder die Reduktion mit Lithium-aluminium-hydrid zum Mercaptan :

$$R\text{-}S\text{-}Cl + 2\ HNR_2' \longrightarrow R\text{-}S\text{-}NR_2' + [R_2'NH_2^{\oplus}]\ Cl^{\ominus}$$

$$R\text{-}S\text{-}Cl + KCN \longrightarrow R\text{-}SCN + KCl$$

$$4\ RSCl + 2\ LiAlH_4 \longrightarrow (RS)_3\ Al + RSLi + LiAlCl_4 + 4\ H_2$$

Das im Reaktionsprodukt vermutete Cyclohexan-sulfensäurechlorid kann nach Umsetzung mit Dimethylamin durch Vergleichssubstanzen gaschromatographisch identifiziert werden. Diese Reaktionen haben sich zur Aufklärung der Art und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte sehr bewährt. Man erhält bei der Destillation zwei Fraktionen, von denen die erste Cyclohexylchlorid, Bis-dimethylamino-disulfan, Cyclohexan-sulfensäure-dimethylamid und x-Chlor-cyclohexan-sulfensäure-dimethylamid und die zweite

Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan enthält. Dementsprechend besteht das Reaktionsprodukt der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan mit Schwefeldichlorid je nach der Belichtungszeit *) außer dem Hauptprodukt Cyclohexan-sulfensäurechlorid (I) und dem Nebenprodukt Dichlordisulfan (II), noch aus geringeren Mengen Cyclohexyl-chlor-disulfan (III), Cyclohexylchlorid (IV), x-Chlor-cyclohexan-sulfensäurechlorid (V), höheren Chlorsulfanen (VI) und elementarem Schwefel **)

	I	II	III	IV	V	VI
Ungefähre Zusammensetzung	70%	18%	4%	3%	5%	2%

Das anwesende Dichlordisulfan (II) kann auch durch Umsetzung mit Morpholin als Di-morpholino-disulfan nachgewiesen werden.

Da die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte in Substanz recht schwierig ist, suchte ich nach besseren Methoden, um entweder d störenden Nebenprodukte aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen oder um das Reaktionsprodukt in eine einheitliche Substanz überzuführen. Eine Chlorierung des störenden Dichlordisulfans zu Schwefeldichlorid unter gleichzeitigem Abbau des Cyclohexyl-chlor-disulfans zu Cyclohexan-sulfensäurechlorid und SCl_2 gelingt nicht ohne unerwünschte Nebenreaktionen.

Dagegen ist es möglich, das Rohprodukt der Photo-Sulfenchlorierung durch Reduktion mit Lithiumaluminium-hydrid in guten Ausbeuten in eine einheitliche Substanz zu überführen, wobei

---

*) Wird bei der Belichtung eine bestimmte optimale Belichtungszeit überschritten, so enthält das Reaktionsprodukt außerdem noch zunehmende Mengen Dicyclohexyldisulfid und Dicyclohexylpolysulfide neben Spuren von Dicyclohexylsulfid.

**) Elementaren Schwefel findet man vorallem dann, wenn mit sehr kurzwelligem Licht gearbeitet wird.

nur Mercaptan und Schwefelwasserstoff entsteht :

$$4\ RSCl + 2\ LiAlH_4 \longrightarrow (RS)_3Al + RSLi + LiAlCl_4 + 4\ H_2$$
$$2\ S_2Cl_2 + 3\ LiAlH_4 \longrightarrow 3\ LiCl + AlClS + Al_2S_3 + 6\ H_2$$
$$RSSCl + LiAlH_4 \longrightarrow RSLi + AlClS + 2\ H_2$$

Die Reduktion von rohem Reaktionsprodukt erlaubt jedoch keine Rückschlüsse auf den ursprünglichen Gehalt an Cyclohexan-sulfensäurechlorid, da auch Cyclohexyl-chlor-disulfan und eventuell vorhandenes Dicyclohexyldisulfid zu Cyclohexyl-mercaptan reduziert werden.

Nachdem die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte qualitativ aufgeklärt war, wurde am Beispiel der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan der Reaktionsablauf, z.B. die Abhängigkeit der Ausbeute von der Belichtungszeit und dem Mischungsverhältnis quantitativ untersucht. Wie schon erwähnt, lassen sich die Cycloalkan-sulfensäurechloride zur Ausbeutbestimmung normalerweise nicht destillieren. Als R o h a u s b e u t e kann man den durch Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors im Rohprodukt berechneten Gehalt an Cycloalkan-sulfensäurechlorid zum umgesetzten Schwefeldichlorid oder Kohlenwasserstoff in Beziehung setzen. Für Zwecke der exakteren Ausbeutebestimmung kommt man aber nicht umhin, das Reaktionsprodukt nach einer der drei oben erwähnten Methoden in stabile Derivate zu überführen, und die R e i n a u s b e u t e an Derivat auf die umgesetzten Reaktionspartner zu beziehen. Dazu eignet sich die Umsetzung mit Kaliumcyanid zum Cycloalkylrhodanid, denn als Verunreinigung im RSCl anwesendes RSSCl geht dabei in erster Stufe in das Cycloalkan-sulfensäurerhodanid

$$RSSCl + KCN \longrightarrow RSSCN + KCl\ ,$$

mit einem Überschuß Kaliumcyanid dann ebenfalls in das Cycloalkylrhodanid über :

$$RSSCN + KCN \longrightarrow RSCN + KSCN\ ,$$

während anwesende Chlorsulfane als Polyrhodan gebunden werden, das sich bei der Aufarbeitung gut abtrennen läßt.

c. Der wirksame Spektralbereich

Von wesentlichem Einfluß auf die Ausbeute und die Art der Umsetzung ist die Wahl einer geeigneten Lichtquelle. Zu den meisten Versuchen wurde eine Quecksilber-Hochdrucklampe vom Typ S 81 (Quarzlampenges. Hanau GmbH) verwendet, die im Bereich von 248 bis 436 nm ein Linienspektrum mit starker Druckverbreiterung emittiert. Die Wirkung der Lampe ist sehr verschieden, je nachdem, ob man sie mit einem Kühlmantel aus Glas oder Quarz umgibt. Während der Quarzkühler auch noch kürzerwelliges Licht als 330 nm in wirksamer Menge durchläßt, wird dieses vom Glaskühler bis auf wenige Prozent absorbiert. Durch das kürzerwellige UV wird zwar ein größerer zeitlicher Umsatz erreicht, andererseits aber bewirkt es eine Reihe unerwünschter Nebenreaktionen, die sich durch dunkle Crackbeläge auf den Lampen bzw. auf den Lampenkühlern bemerkbar machen. Außerdem nimmt bei Bestrahlung mit kurzwelligem UV die Ausbeute an Produkten der Abbruchreaktionen im Verhältnis zu denen der Kettenreaktionen zu, weil die stationäre Radikalkonzentration größer ist (vgl. Kap. Reaktionsmechanismus).

Es wurde nun gefunden, daß die Photo-Sulfenchlorierung nicht nur mit ultraviolettem, sondern auch mit sichtbarem Licht durchgeführt werden kann. Beim Belichten eines Gemisches aus Cyclohexan und Schwefeldichlorid mit 200 W-Glühlampen kann die Bildung von geringen Mengen Cyclohexan-sulfensäurechlorid nachgewiesen werden. Bessere Ergebnisse sind bei Verwendung von Leuchtstofflampen zu verzeichnen, die keine so lästige Wärmeentwicklung besitzen. Auch Sonnenlicht bewirkt Photo-Sulfenchlorierung: Setzt man ein Gemisch von Cyclohexan und Schwefeldichlorid dem Sonnenlicht aus, so läuft die Photo-Sulfenchlorierung mit einer mittleren Bildungsgeschwindigkeit von 0.65 Mol m^{-2} h^{-1} ab.

Die Versuchsergebnisse mit Quecksilber-Hochdrucklampen und mit Glühlampen erlauben zunächst nur die Aussage, daß sowohl Licht der Wellenlänge 248 bis 436 nm als auch solches der Wellenlänge 340 bis 600 nm wirksam ist. Zur genaueren Erfassung des wirksamen Spektralbereiches ist es aber notwendig, Filterversuche anzustellen, bei denen man Licht eng begrenzter

Wellenlänge auf die Reaktionspartner einwirken läßt. Da Filterversuche in der Spezialapparatur nach H. Metzger u. Eugen Müller [16]) für die Photo-Sulfenchlorierung zu lange Belichtungszeiten erfordern, ist es vorzuziehen, für derartige Versuche die in engen Spektralbereichen emittierenden farbigen Leuchtstofflampen zu verwenden, und zwar die Lampen PHILIPS TL A40/05 (Lichtpauslampe), PHILIPS TL 40/08 (sog. Schwarzlichtlampe), PHILIPS TL 40/18 (Blaulichtlampe), PHILIPS TL 40/17 (Grünlichtlampe) und PHILIPS TL 40/15 (Rotlichtlampe).

Wenn man den Reaktionsumsatz in verschiedenen Wellenlängenbereichen emittierender Lampen vergleichen will, muß man konstanten Quantenstrom und vollständige Absorption des Lichtes voraussetzen. Falls in dem Reaktionsgemisch keine vollständige Absorption erfolgt, muß man auf konstante optische Schichtdicke ($\varepsilon \cdot c \cdot d = konst.$) umrechnen.

Diese Schwierigkeit kann man vermeiden, indem man die Überlappungsfläche der Absorptionsspektren der Substanz und der Emissionsspektren der Lampe als Maß für die absorbierte Energie betrachtet. Die mit den genannten Leuchtstofflampen erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Lampe	Lichtpaus 40 / 05	Schwarzl. 40 / 08	Blau 40/18+	Grün 40/17	Rot 40/15
Belichtungszeit [h]	12	12	12	12	12
Reinausbeute**) als $C_6H_{11}SCN$ bez.a.umges. SCl_2	60%	51%	56%	15%	- *)
bez.auf umges. C_6H_{12}	95%	85%	80%	ca.40%	- *)
Emissionsmaximum bei	365 nm	352 nm	428 nm	524 nm	655nm

*) Der Umsatz ist so gering, daß sich keine Ausbeute bestimmen läßt.

**) Reinausbeutebestimmung durch Umsetzung des Rohproduktes mit KCN, vgl. Exp. Teil.

Wie man der Tabelle entnehmen kann, ist Licht der Wellenlänge 300 bis 450 nm besonders wirksam. In diesem Bereich liegt auch das Absorptionsmaximum des Schwefeldichlorids (390 nm). Wenn man versuchsweise annimmt, daß für die Photoreaktion nur das Licht wirksam ist, das von der in Reaktion zu bringenden Substanz absorbiert wird, so müßte der Umsatz der in Abb. 1 schraffiert gezeichneten Fläche, nämlich der Überlappungsfläche der Emissionsspektren der Lampe und der Absorptionsspektren der Substanz annähernd proportional sein.

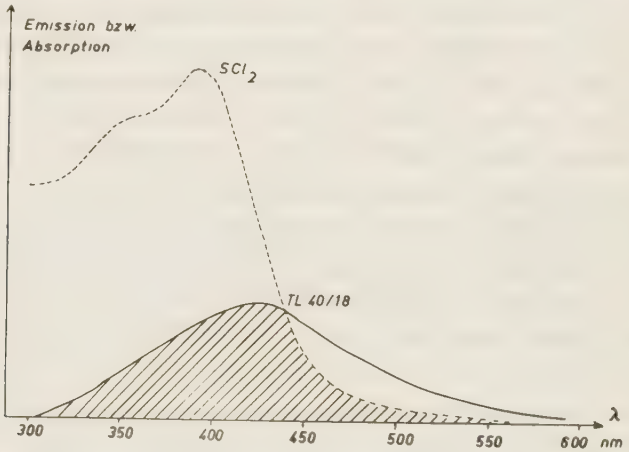


Abb.1 Überlappung der SCl_2-Absorption (----) und der Lampen-Emission (————). Emission bzw. Absorption in willkürlichen Einheiten.

In der folgenden Tabelle und in Abb. 2 sind die so ausgemessenen Überlappungsflächen (in willkürlichen relativen Einheiten, TL 40/05 = 100 Einheiten) mit den Umsatzzahlen verglichen:

Lampe	40/05	40/08	40/18	40/17	40/15
Fläche	100	63.4	50.8	4.3	0.0
Umsatz Mol/h als $C_6H_{11}SCN$	0.0323	0.0282	0.0226	0.0060	0.002
Umsatz Mol/h als H Cl	0.0460	0.0427	0.0330	0.0083	0.002

Man erkennt in der Tat, daß der Umsatz mit der Überlappungsfläche ansteigt:

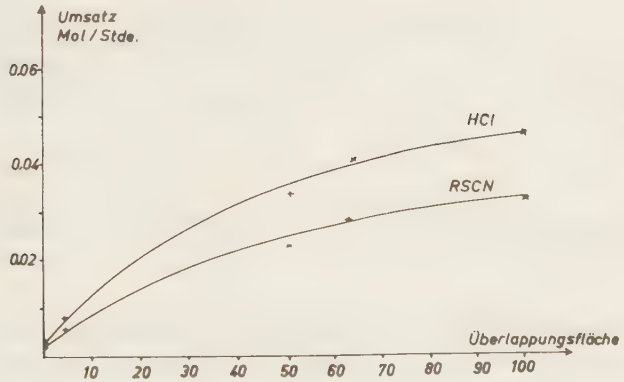


Abb. 2

Die besten Ergebnisse erzielt man mit der Lichtpauslampe TL 40/05. Verwendet man anstelle dieser Lampe die blaue Leuchtstofflampe TL 40/18, so geht die Umsetzungsgeschwindigkeit auf 2/3 herunter. Bei Belichtung mit der roten Leuchtstofflampe TL 40/15 ist fast garkeine Umsetzung mehr festzustellen, da das SCl_2 an dieser Stelle (655 nm) des Spektrums im Gegensatz z.B. zu NOCl nicht mehr absorbiert.

Aus der Vielzahl der für die Photo-Sulfenchlorierung verwendbaren Lampen muß man nun eine optimal geeignete Lichtquelle aussuchen. An eine solche Lichtquelle sind folgende Forderungen zu stellen:

Sie soll bei einem Mindestmaß an Nebenreaktionen(vorallem solchen, die zu Crackbelägen führen) zu einem Höchstmaß an gewünschten Reaktionsprodukten führen.

Sie soll in dem Spektralbereich emittieren, in dem das eingesetzte Schwefelchlorid absorbiert.

Sie soll möglichst wenig Wärme entwickeln.

Sie soll bei möglichst geringem Stromverbrauch einen möglichst großen Umsatz liefern.

In der Tabelle auf der folgenden Seite sind drei Lampentypen unter diesem Gesichtspunkt verglichen, wobei die Ausbeute in

Mol Reaktionsprodukt pro Watt·Stunde Energieaufnahme als Bewertungskriterium genommen wird:

Lampe	Glühlampen	Leuchtstoff-lampe TL 40/05	Quecksilber-hochdruck-lampe S 81
Umsatz[Mol/h]	0.0010	0.0323	0.0147
Leistungs-aufnahme [Watt]	270	49	350
Ausbeute [Mol/Watt·Stunde]	3.7×10^{-6}	6.6×10^{-4}	4.2×10^{-5}

Wie man sieht, erhält man mit Leuchtstofflampen eine um eine Größenordnung bessere Watt-Ausbeute als mit der Quecksilberhochdrucklampe S 81 oder gar der gänzlich ungeeigneten Glühlampe.

d. Einfluß der Belichtungszeit auf die Ausbeute der Photo-Sulfenchlorierung

Zur Untersuchung des Einflusses der Belichtungszeit auf den Verlauf der Photo-Sulfenchlorierung dient die auf S. 56 beschriebene Versuchsanordnung. Bei konstanten Einwaagen und konstanter Temperatur werden die Reaktionsansätze mit derselben Lampe verschieden lange belichtet und dann aufgearbeitet. Nach der Belichtung wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden mit Stickstoff gespült, um wenigstens den größten Teil des noch im Reaktionsgemisch gelösten Chlorwasserstoffs in die Absorptionsvorlage zu treiben. Nach dieser Zeit ist aber immer noch ein Teil Chlorwasserstoff im Reaktionsgemisch gelöst. Die nach verschiedenen Belichtungszeiten unter sonst konstanten Bedingungen erhaltenen Mole Cyclohexan-sulfensäurechlorid (bestimmt als Cyclohexylrhodanid) sind in Abb. 3 zusammen mit dem gemessenen Chlorwasserstoff, dem entstandenen Dicyclohexyldisulfid und dem SCl_2-Verbrauch als Funktion der Belichtungszeit eingetragen.

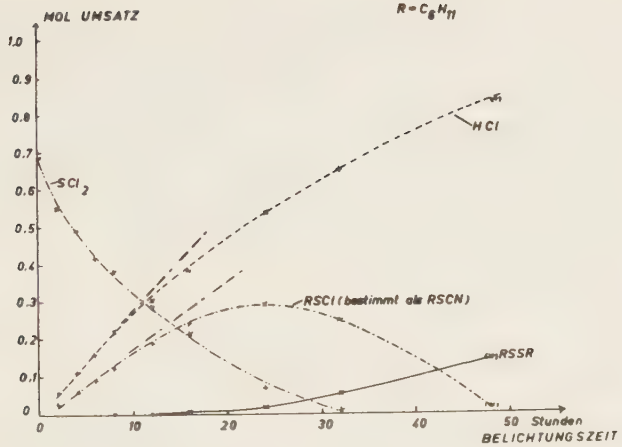
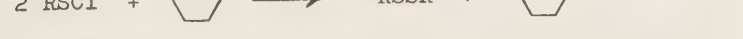


Abb. 3 Zeitlicher Verlauf der Photo-Sulfenchlorierung

Die Menge des entstandenen Cyclohexan-sulfensäurechlorids (strichpunktierte Kurve -.-.-) steigt zunächst mit der Belichtungszeit an, durchläuft ein Maximum und fällt dann wieder auf Null ab. Einen gleichartigen Verlauf zeigen die auf das umgesetzte SCl_2 bzw. C_6H_{12} bezogenen Ausbeuten (Abb. 5). Die Existenz dieses Maximums ist aufgrund der Beobachtung von Gutschik u. Prey [17]) so zu erklären, daß die Sulfensäurechloride unter UV-Bestrahlung mit Kohlenwasserstoffen, z.B. Cyclohexan weiterreagieren:



sodaß keine quantitative Umsetzung nach der Gleichung

möglich ist. Zur Erzielung optimaler Ausbeuten muß man die Belichtung abbrechen und die überschüssigen Reaktionsteilnehmer abdestillieren, ehe das gesamte Schwefeldichlorid umgesetzt ist. Die optimale Belichtungszeit kann man bestimmen, indem man den zeitlichen Verlauf des molaren Verhältnisses von entstandenem Chlorwasserstoff zu umgesetztem Schwefeldichlorid betrachtet: Bei stöchiometrischer Umsetzung nach obiger Gleichung sollte dieses Verhältnis 1 sein. Man sollte

jedoch bei der Photo-Sulfenchlorierung zur Herstellung von Sulfensäurechloriden die Belichtung abbrechen, bevor das analytisch ermittelte $HCl:SCl_2$-Verhältnis den theoretischen Wert 1.0 erreicht hat, da immer noch ein wesentlicher Teil HCl im Reaktionsgemisch gelöst bleibt. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, durchläuft die RSCl-Kurve (-.-.-.-) nach 24 Stunden Belichtungszeit ein Maximum; zu dieser Zeit beträgt das $HCl:SCl_2$-Verhältnis 0.86 (vgl. Abb. 4).

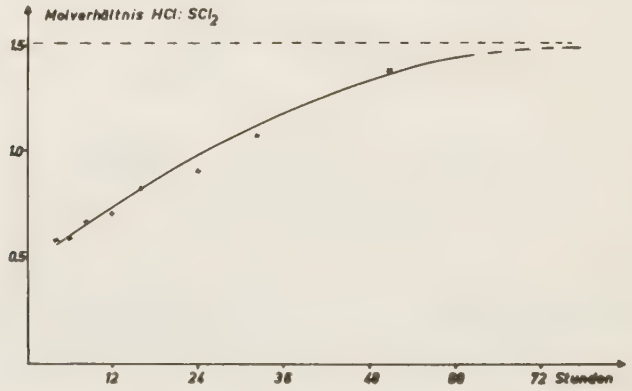


Abb. 4 Zeitlicher Verlauf des Molverhältnisses von entstandenem Chlorwasserstoff zu umgesetztem Schwefeldichlorid

Es empfiehlt sich also, die Belichtung zu diesem Zeitpunkt zu beenden. Die auf die umgesetzten Reaktionspartner bezogenen Ausbeuten (Abb. 5) durchlaufen das Maximum zu einem noch früheren Zeitpunkt, bei dem noch nicht so viel Sulfensäurechlorid durch Weiterreaktion zu Disulfid verloren gegangen ist. Von dem Moment an, in dem die RSCl-Kurve (Abb. 3) von dem anfangs linear verlaufenden Anstieg – – ˙ --.--.--. abweicht, wird Sulfensäurechlorid unter Disulfidbildung verbraucht. Daher ist die auf die umgesetzten Reaktionspartner bezogene Ausbeute zu dieser Zeit optimal und nimmt dann wieder ab.

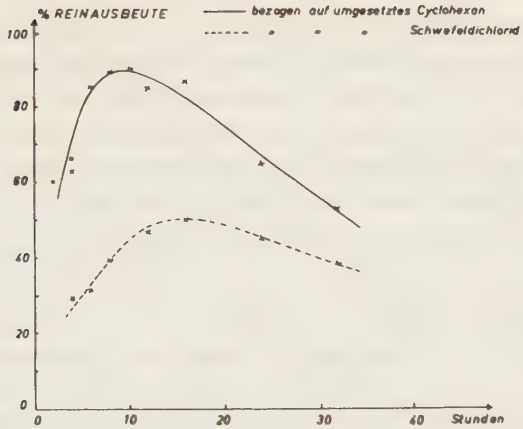


Abb. 5 Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylrhodanid von der Belichtungszeit.

Bei längerer Belichtungszeit wird Sulfensäurechlorid unter Bildung von 1/2 Mol Disulfid pro Mol RSCl verbraucht, vgl.*); Für eine gewisse Zeit stellt sich im Reaktionsgemisch eine stationäre Sulfensäurechloridkonzentration ein, da ebensoviel gebildet wird, wie durch Folgereaktionen verloren geht (waagerechter Verlauf der -.-.- Kurve in Abb. 3). Nach vollständigem Verbrauch des Schwefeldichlorids und des Sulfensäurechlorids nach Gl. *) würde die HCl-Kurve (-----) in Abb. 3 theoretisch auf das 1.5 **) -fache der ursprünglichen Schwefeldichlorid-Kurve (-..-..-..-) gestiegen sein und dann einen konstanten Wert erreichen. Wegen der Löslichkeit des HCl im Reaktionsgemisch erreicht sie diesen Wert in der Praxis erst, wenn man nach Ausschalten der Lampe noch sehr lange (ca. 48 Stunden) mit Stickstoff spült, um den Chlorwasserstoff quantitativ in die Absorptionsvorlage zu treiben.

---

*) Belichtet man über die Sulfensäurechlorid-Stufe hinweg (bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung) so entstehen nach folgender Gleichung :

$$3\ RH + 2\ SCl_2 \xrightarrow{h\nu} RSSR + RCl + 3\ HCl$$

die entsprechenden Disulfide.

**) Auf das 1.5-fache, weil nach obiger Gl. auf 2 Mol SCl_2 3 Mol HCl entstehen, HCl : SCl_2 = 3 : 2 = 1.5

Das Maximum der RSCl-Kurve sollte theoretisch auf gleicher Höhe wie das eingesetzte Schwefeldichlorid liegen. Nach dem bisher Gesagten ist die Abweichung verständlich, denn noch bevor die RSCl-Konzentration ihr Maximum erreicht, hat bereits ein Teil des RSCl schon zu RSSR weiterreagiert. Außerdem geht ein großer Teil (ca. 20%) des Schwefeldichlorids infolge der Disproportionierung zu Chlor und Dichlordisulfan verloren.

e. Einfluß des Reaktionsvolumens

Die pro Ansatz zu gewinnende Menge Sulfensäurechlorid ist begrenzt. Wie im folgendem Abschnitt gezeigt wird, kann man das Mischungsverhältnis Schwefeldichlorid zu Kohlenwasserstoff, das bei der vorhergegangenen Versuchsreihe 1:6 beträgt, nicht beliebig variieren, sondern muß es der Größe der Apparatur und praktischen Gegebenheiten (zur Verhinderung von Crackbelägen oder übermäßiger Chlorierung) anpassen. Will man größere Mengen Sulfensäurechloride herstellen, so muß man entweder größere Reaktionsvlumina verwenden oder man muß das Sulfensäurechlorid in geeigneter Weise aus dem belichteten Gemisch entfernen und so vor Weiterreaktion schützen. Es gelingt, wie im exp. Teil ausführlich beschrieben wird, das belichtete Gemisch kontinuierlich in eine Vakuum-Destillationsapparatur abzulassen, in der nicht umgesetztes Schwefeldichlorid und Kohlenwasserstoff abdestillieren und in den Kreislauf zur Belichtung zurückgeführt werden. Das als Destillationsrückstand bleibende Reaktionsprodukt wird sofort auf -78° gekühlt und so vor weiterer photolytischer und thermischer Zersetzung geschützt.

Die mit dieser kontinuierlichen Anlage pro Ansatz erhaltenen Produkte übertreffen die der chargenweisen Arbeitsweise nicht nur an Menge und Ausbeute, sondern auch an Reinheit. Sie enthalten prozentual zwar mehr Dichlordisulfan, dafür aber weder Cycloalkyl-chlor-disulfan (III) noch x-Chlor-cycloalkansulfensäurechlorid (V) oder Dicycloalkyldisulfid. Die auf das umgesetzte Schwefeldichlorid bezogenen Ausbeuten sind bei der kontinuierlich arbeitenden Anlage etwas geringer als bei der diskontinuierlich durchgeführten Umsetzung, da bei der

Destillation stets ein Teil des Schwefeldichlorids disproportioniert und das Zersetzungsgleichgewicht im Vakuum infolge der Leichtflüchtigkeit des Chlors verschoben wird.

f. Abhängigkeit der Sulfensäurechlorid-Ausbeute vom Mischungsverhältnis Schwefeldichlorid zu Kohlenwasserstoff

Hält man alle anderen Reaktionsbedingungen konstant und variiert das Mischungsverhältnis von Schwefeldichlorid zu Kohlenwasserstoff (in diesem Beispiel wieder Cyclohexan), so kann man auch hier ein Optimum feststellen, denn das Mischungsverhältnis von Schwefeldichlorid zu Kohlenwasserstoff muß der jeweiligen Belichtungszeit angepaßt werden. Setzt man zuwenig SCl_2 ein, so ist nach Ende der Belichtung nicht nur das gesamte SCl_2, sondern auch ein Teil des Sulfensäurechlorids bereits verbraucht worden. Der Anstieg von der Seite geringer SCl_2-Konzentrationen ist somit zu erklären. Bei einer Belichtungszeit von 6 Stunden erhält man mit einem $SCl_2 : C_6H_{12}$-Molverhältnis von 1 : 4 die besten Ergebnisse (vgl. Abb. 6).

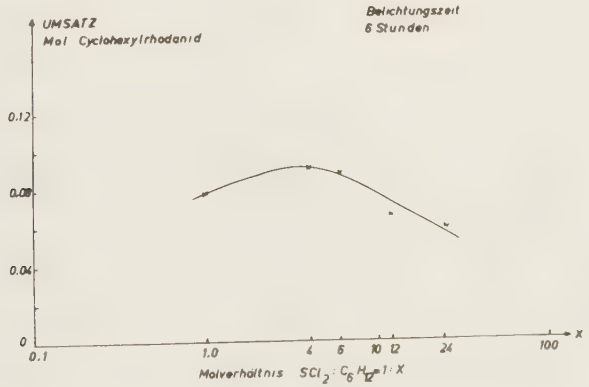


Abb. 6 Abhängigkeit des zeitlichen Umsatzes vom Mischungsverhältnis (Abszisse logarithmisch geteilt).

Es bleibt nur noch zu erklären, wieso die Kurve in Richtung höherer Schwefeldichlorid-Konzentrationen wieder abfällt, da ein solcher Abfall der Kurve zunächst infolge genügender SCl_2-Konzentration nicht zu erwarten ist. Bei größeren

SCl_2-Konzentrationen wird zwar ein erheblicher Teil des eingestrahlten Lichtes zur Photolyse des Schwefeldichlorids verwandt,

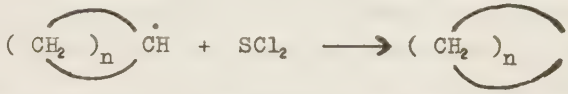
$$S\,Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl\,S^{\cdot} + Cl^{\cdot}$$

aber er kommt offensichtlich nicht der Photo-Sulfenchlorierung zugute. Infolge der entsprechend größeren $ClS^{\cdot}$-Radikalkonzentration bildet sich erheblich mehr Dichlordisulfan (durch Rekombination der $Cl\,S^{\cdot}$-Radikale) und man findet mehr Chlorierungsprodukte (Cyclohexylchlorid und x-Chlorcyclohexan-sulfensäurechlorid) als gewöhnlich *).

2. Relative Reaktivität homologer Cycloalkane in der Photo-Sulfenchlorierung

a. Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan und Cyclooctan

Die Stabilität und der Energiegehalt eines Cycloalkylradikals, das an der Reaktion



teilnimmt, sollten die Reaktionsenthalpie, die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auch die Ausbeute der Photo-Sulfenchlorierung von Cycloalkanen beeinflussen. Nach den unterschiedlichen Ergebnissen bei kompetitiven Photoreaktionen von Cycloalkanen mit 5 bis 8 Ringgliedern von G.A.Russel [18]) einerseits und Eugen Müller u. Mitarbb. [10, 19]) andererseits, wobei der erstgenannte Autor Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit homologer Cycloalkane festgestellt hat, die bei der Photo-Cyanierung und Photo-Oximierung nicht gefunden werden konnten, ist es von besonderer Bedeutung, diese Frage am Beispiel der Photo-Sulfenchlorierung erneut aufzugreifen.

*) In einigen Fällen ist man gezwungen, diese Nachteile in Kauf zu nehmen und die Kohlenwasserstoffe in einem großen Überschuß von Schwefeldichlorid zu belichten, nämlich dann, wenn sich, wie im Falle des Cyclooctans, bei geringerer SCl_2-Konzentration Crackbeläge auf der Lampe bilden oder wenn der in Reaktion zu bringende Kohlenwasserstoff fest ist und man auf ein Lösungsmittel verzichten will.

Belichtet man Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan oder Cyclooctan jedes für sich unter genau gleichen Bedingungen (Molverhältnis RH : SCl_2 = 4 : 1) mit Schwefeldichlorid, so werden in jedem Falle die erwarteten Sulfensäurechloride und durch deren Umsetzung mit KCN die entsprechenden Cycloalkylrhodanide erhalten. Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der so gewonnenen Rein- und Rohausbeuten der Photo-Sulfenchlorierung von Cycloalkanen (Durchschnittswerte mehrerer Versuche) :

Eingesetzter Kohlenwasserstoff	Rohausbeute bez.auf umges. SCl_2	Rohausbeute bez.auf umges. RH	Reinausbeute bez.auf umges. SCl_2	Reinausbeute bez.auf umges. RH
Cyclopentan	57	87	33	55
Cyclohexan	55	91	34	58
Cycloheptan	49	93	31	56
Cyclooctan*)	32	52	24	38

*) Die Ergebnisse bei Cyclooctan fallen wegen der starken Crackbeläge aus der Reihe. Auch spektralreines Cyclooctan neigt in starkem Maße zur Bildung von Crackbelägen, die nach kurzer Zeit die Lampe verdunkeln und zu vorzeitigem Abbruch der Versuche zwingen.

Innerhalb der geringen Genauigkeit der Ausbeutebestimmung, die im Falle der Rohausbeute durch die vielen Verunreinigungen, im Falle der Reinausbeute durch die über zwei Stufen verlaufende Umsetzung bedingt ist, sind bei der Photo-Sulfenchlorierung der Cycloalkane mit 5 bis 7 Ringgliedern keine charakteristischen Unterschiede festzustellen. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen von H.Huber [4]), wonach die relative Reaktivität, der Quotient aus den Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Photo-Cyanierung der Cycloalkane bei kompetitiver Versuchsausführung gleich 1.0 ist.

Zur weiteren Klärung der Frage werden deshalb noch zwei Versuche zur kompetitiven Photo-Sulfenchlorierung von Cyclopentan/Cyclohexan und Cyclooctan/Cyclohexan durchgeführt. Belichtet man ein Gemisch aus Cyclopentan oder Cyclooctan mit Cyclohexan

im Gewichtsverhältnis 1:1 in Anwesenheit von Schwefeldichlorid und untersucht das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Gemisch der Cycloalkylrhodanide gaschromatographisch, so kann man nach Vergleich mit Fraktogrammen von eingewogenen Testgemischen (Eichgerade) feststellen, daß die relative Reaktivität von 1 nicht sehr verschieden ist:

	r C_5/C_6	r C_8/C_6
Photo-Sulfenchlorierung	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1
Photo-Cyanierung	---------	1.0 ± 0,1

Die theoretische Deutung eines derartigen Befundes ist bereits früher l.c.[10]) ausführlich behandelt worden. Man muß annehmen, daß der Energieunterschied der Cycloalkylradikale klein im Vergleich zur insgesamt bei der Wasserstoff-Abstraktion erforderlichen Energie ist, sodaß das Cl˙-Radikal gegenüber Cycloalkanen keine ausgesprochene Selektivität aufweist. Auch ist eine Radikalotropie in dem Sinne

$$R_1\cdot + R_2H \rightleftharpoons R_2\cdot + R_1H$$

nicht auszuschließen, wodurch eine Angleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten vorgetäuscht wird.

3. Photo-Sulfenchlorierung offenkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe

a. n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan

Die Photo-Sulfenchlorierung führt nur bei monocyclischen Cycloalkanen zu einheitlichen Reaktionsprodukten, bei offenkettigen Kohlenwasserstoffen dagegen zu allen denkbaren Isomeren. Wasserstoffatome an primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen reagieren jedoch nicht gleichberechtigt. Nimmt man an, daß die Photo-Sulfenchlorierung nach einem Radikal-Kettenmechanismus abläuft, so sollten in Analogie zur Photo-Chlorierung [20]) und Photo-Cyanierung [10]) die

Reaktionsgeschwindigkeiten der Wasserstoffatome sich wie

primär : sekundär : tertiär = 1 : 3.25 : 4.43

verhalten. Als Beispiel für die Photo-Sulfenchlorierung gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe wird die Reaktion von n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan mit Schwefeldichlorid untersucht. Die erhaltenen Gemische der isomeren Sulfensäurechloride werden mit Kaliumcyanid in die entsprechenden Alkylrhodanide übergeführt, als solche gaschromatographisch untersucht und teilweise auch durch reine Vergleichssubstanzen identifiziert. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die theoretisch erwartete und praktisch gefundene Isomerenverteilung.

Kohlenwasserstoff	Zahlenverh. pr.H/sek.H	x-Alkan-sulfensäurechlorid (als Alkylrhodanid), % x=1	2	3	4	Abstraktionsverh. pr.H/sek.H
n-Pentan theor.	6/6	23.5	51.1	25.4	-	1:3.2
gefunden*)		27		73**)		1:2.7
n-Hexan theor.	6/8	18.8	40.6	40.6	-	1:3.2
gefunden *)		20		80**)		1:3.0
n-Heptan theor.	6/10	15.5	33.8	33.8	16.9	1:3.2
gefunden *)		15	~33**)	~33**)	~16**)	1:3.2

*)Die exp. Werte sind nur auf ± 20% rel. genau

**) Die sekundären Isomeren wurden gaschromatographisch nicht vollständig getrennt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Isomerenverteilung bei der Photo-Sulfenchlorierung innerhalb der Fehlergrenzen der Methode mit der bei der Photo-Chlorierung und Photo-Cyanierung gefundenen übereinstimmt.

In analoger Weise können auch höhere Alkane, z.B. solche der C_{14}-C_{20}-Fraktion im Paraffinöl der Photo-Sulfenchlorierung unterworfen werden. Die alkalische Oxydation der Reaktionsprodukte liefert dann Alkylsulfonate.

b. Photo-Sulfenchlorierung von Polyäthylen

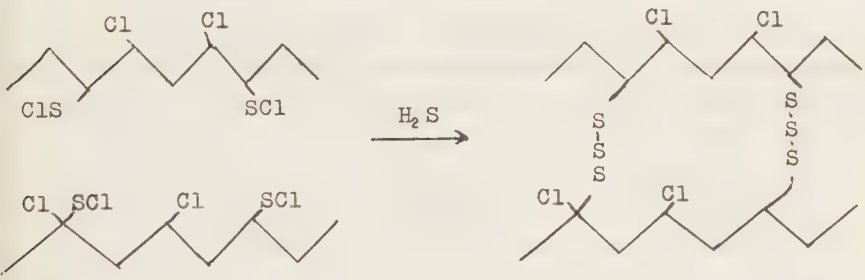
Die Photo-Sulfenchlorierung von Polyäthylen entspricht im Prinzip der eines offenkettigen Alkans, bei dem der Anteil der primären, endständigen Wasserstoffatome verschwindend gering ist. Dagegen muß man, vorallem bei Verwendung von Hochdruck-Polyäthylen, mit der Anwesenheit von tertiären CH-Gruppierungen an den Kettenverzweigungen rechnen. Man ist gezwungen, ein Polyäthylen von nicht zu hohem Molekulargewicht (M = 18 000 bis 20 000) zu verwenden, das sich in siedendem Tetrachlormethan noch gut löst.

Der Analyse nach lassen sich in 6 Stunden bei Belichtung mit einer S 81-Lampe bis zu 5 ClS-Gruppen pro 100 Methylengruppen des Polyäthylens einführen. Der Cl-Gehalt ist höher, als er dem S-Gehalt nach zu erwarten wäre, was darauf hindeutet, daß nicht nur S-gebundenes, sondern auch C-gebundenes Chlor *) vorliegt. Das ClS-Gruppen-haltige Polyäthylen verhält sich in vieler Hinsicht wie ein aliphatisches Sulfensäurechlorid. Beim Aufbewahren zersetzt es sich im Laufe von 2-3 Wochen unter Dunkelfärbung und HCl-Abspaltung. Eine Probe von photo-sulfenchloriertem Polyäthylen zersetzte sich beim Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 80°in der Weise, daß die Zersetzung des gelben Polymeren von einigen Stellen ausgehend mit sichtbarer Geschwindigkeit zonenweise unter Schwarzfärbung um sich griff. Die schwarzen, hochmolekularen Zersetzungsprodukte sind in siedendem CCl_4 unlöslich.

Die Umsetzung von photo-sulfenchloriertem Polyäthylen mit Schwefelwasserstoff führt zu folgenden Ergebnissen :
Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Polyäthylen-SCl in siedendem CCl_4 fällt ein unlösliches Polymeres aus, das rasch das Einleitungsrohr verstopft und auch in größeren Mengen siedenden Tetrachlormethans nicht

*) Die eingetretene C-Chlorierung ist durchaus verständlich, da SCl_2 bei Siedetemperatur des CCl_4 rasch disproportioniert und so chlorierend wirkt.

mehr löslich ist. Offenbar ist eine Vernetzung unter Bildung von Trisulfid-Brücken eingetreten *) :



4. Andere Photoreaktionen mit Schwefeldichlorid

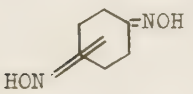
Nachdem festgestellt wurde, daß Wasserstoff in unsubstituierten aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen durch die ClS-Gruppe ersetzt werden kann, muß noch der Einfluß benachbarter Substituenten auf die Photo-Sulfenchlorierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe untersucht werden. Arylreste, wie in Äthylbenzol oder Tetralin, erschweren die Photo-Sulfenchlorierung und führen zu minimalen Ausbeuten. Der Wasserstoff in Chloroform läßt sich nur äußerst schwer, ca. 140 mal langsamer als in Cyclohexan, durch ClS- ersetzen. Obwohl gesättigte aliphatische Äther der Photo-Cyanierung zugänglich sind [8], kann bei Belichtung eines Gemisches von Diäthyläther oder Dioxan mit Schwefeldichlorid keine Umsetzung festgestellt werden.

*) Eine ähnliche Reaktion, nämlich die Verknüpfung bifunktioneller Sulfensäurechloride mit H_2S zu Trisulfidbrücken ist von H.Brintzinger u.Mitarbb. [21] beschrieben worden:

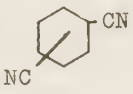
$$n\ ClS(CH_2)_4SCl + n\ H_2S \longrightarrow [(CH_2)_4S_3]_n + 2n\ HCl$$

a. Bildung von Poly-Substitutionsprodukten und Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexylchlorid

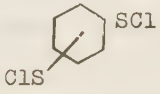
Bei den bisher im Arbeitskreis von Eugen Müller untersuchten Photoreaktionen, der Photo-Oximierung und der Photo-Cyanierung, werden keine Poly-Substitutionsprodukte vom Typ I oder II



I



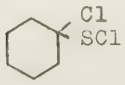
II



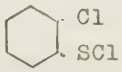
III

beobachtet. Ebensowenig kann in den Produkten der Photo-Sulfenchlorierung ein Cyclohexan-bis-sulfensäurechlorid III nachgewiesen werden. Abgesehen von der relativ geringen Konzentration, in der die Reaktionsprodukte im Reaktionsgemisch vorliegen, wirkt offenbar die in das Cyclohexan eingeführte Gruppe so stark polarisierend auf den Cyclohexylrest, daß er einer radikalischen Zweitsubstitution nicht zugänglich ist. Die stark polarisierende Wirkung der SCl-Gruppe kommt z.B. darin zum Ausdruck, daß die Chlorierung von Sulfensäurechloriden bei tiefer Temperatur vorwiegend in der 1-Stellung erfolgt.

Dagegen schließt die Anwesenheit eines Chloratoms am Cyclohexanring die Weitersubstitution nicht aus : Sowohl bei der Photo-Oximierung als auch bei der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexylchlorid werden die entsprechenden, substituierten Derivate des Cyclohexylchlorids gefunden. Die theoretisch denkbaren Isomeren sollten dabei im Verhältnis I : II : III : IV wie ? : 2 : 2 : 1 entstehen.

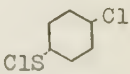


I



II

III

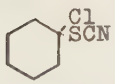


IV

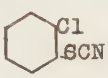
Die Substitution in 1-Stellung ist sehr unwahrscheinlich.

Eine Reaktion dieser Art ist bislang unbekannt. Auch bei der Poly-Chlorierung von Cyclohexan kann kein geminales Dichlorid gefunden werden.

Belichtet man ein Gemisch aus Schwefeldichlorid und Cyclohexylchlorid im Molverhältnis 1:2 mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler, so hinterbleibt nach Abdestillieren der überschüssigen Reaktionsteilnehmer eine gelbe, übelriechende Flüssigkeit, deren Analysenwerte schon darauf hindeuten, daß es sich um das x-Chlor-cyclohexan-sulfensäurechlorid handelt, und deren Umsetzung mit Kaliumcyanid zum Gemisch der entsprechenden Rhodanide IIa - IV a führt, die gaschromatographisch identifiziert werden können. Das Fraktogramm zeigt im wesentlichen nur drei Peaks, von denen einer durch Vergleichssubstanz der Verbindung II a zugeordnet werden kann. Ia, die 1,1-substituierte Verbindung, ist nicht enthalten. Das Flächenverhältnis von IIa : IIIa : IV a = 1.9 : 2 : 0.8 steht in Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten Werten.

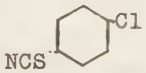


I a



II a

III a



IV a

II. Photoreaktion von Dichlordisulfan mit gesättigten Kohlenwasserstoffen *)

1. Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen am Cyclohexan

a. Durchführung der Reaktion

Diese zu Beginn der Arbeit durchgeführten Versuche (vgl. exp. Teil) sind zurückgestellt worden, nachdem es anfangs nicht gelang, eine geeignete Aufarbeitungsmethode zu finden. Nach mehreren orientierenden Versuchen mit variierenden Reaktions-

*) Einige erste Untersuchungen dieser Art wurden von H.Huber durchgeführt.

bedingungen (Lampenkühler, Mischungsverhältnis, Belichtungszeit) konnte festgestellt werden, daß die Photoreaktion von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Dichlordisulfan mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler wesentlich geringere Umsätze liefert als mit einem Quarzkühler. Entsprechend der kürzerwelligen Absorptionsbande des Dichlordisulfans bei 265 nm (zum Vergleich : SCl_2 $\lambda_{max.}$ = 390 nm) ist für diese Reaktion kurzwelligeres Licht erforderlich als zur Photo-Sulfenchlorierung mit Schwefeldichlorid. Nach mehr als zweistündiger Belichtung von S_2Cl_2 und C_6H_{12} im Molverhältnis 1:6 weist der Lampenkühler einen starken Crackbelag auf, der vermindernd auf die Ausbeute wirkt. Der Crackbelag besteht aus Schwefel. Nach fünf Stunden ist die Lampe völlig belegt, weshalb es bei solchen Versuchen nicht gelingt, den Umsatz durch längere Belichtungszeiten zu erhöhen. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Belichtungszeit zeigt Abb. 6

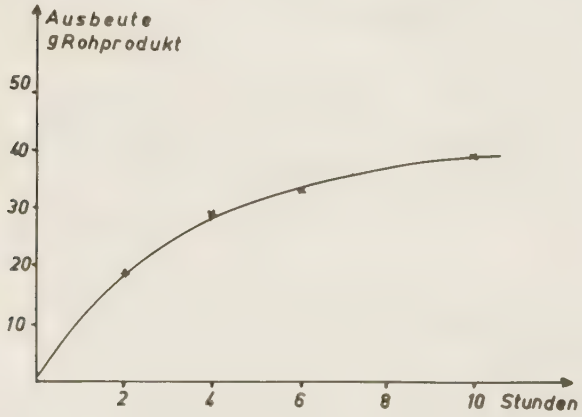


Abb. 6
Ausbeute
(g Rohprodukt)
der Photo-
reaktion von
S_2Cl_2 + C_6H_{12}

Wenn man den störenden Crackbelag vermeiden will und eine S 81-Lampe mit Glas- statt mit Quarzkühler verwendet, muß man notgedrungen längere Belichtungszeiten in Kauf nehmen, um zu vergleichbaren Umsätzen zu gelangen. Die Bildung von Crackbelag läßt sich fernerhin vermeiden, indem man das Molverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Dichlordisulfan von 6:1 auf 1:1 verringert, da der Schwefel-Crackbelag in S_2Cl_2 recht gut löslich ist.

Die Photoreaktion von Kohlenwasserstoffen mit Dichlordisulfan läßt sich ebenso wie die mit Schwefeldichlorid in vorteilhafter Weise mit Leuchtstofflampen durchführen, da zum einen bei dieser Arbeitsweise keine Crackbeläge auftreten und zum anderen mit größeren Ansätzen gearbeitet werden kann, die genügend Substanz liefern. Belichtet man Cyclohexan und Dichlordisulfan (Molverh. 6 : 1) in der im experimentellen Teil beschriebenen Apparatur mit einer Leuchtstofflampe PHILIPS TL 40/05 (λ 300-500 nm, λ_{max} 365 nm), so erhält man nach der Aufarbeitung einen gelben, öligen, übelriechenden Rückstand, der im wesentlichen aus Cyclohexyl-chlor-disulfan besteht. In analoger Weise können auch Cyclooctyl-chlor-disulfan und die entsprechenden Derivate des n-Pentans und n-Heptans erhalten werden.

b. Aufarbeitung und Identifizierung der Reaktionsprodukte

Bei der Aufarbeitung der belichteten Reaktionsansätze muß man bedenken, daß die Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlor-disulfane nahezu ebenso zersetzlich sind, wie die entsprechenden, um ein Schwefelatom ärmeren Sulfensäurechloride. Deshalb werden ebenso wie dort die nicht umgesetzten Reaktionspartner bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum in mit Trockeneis gekühlte Vorlagen abdestilliert. Das zurückbleibende, gelbe, stechend riechende Öl trübt sich beim Verdünnen mit Petroläther durch Ausscheidung des in ihm gelösten Schwefels *).

Cyclohexyl-chlor-disulfan kann wie das Cyclohexan-sulfensäurechlorid unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen in kleinen Proben im Höchstvakuum unzersetzt destilliert werden. Das durch Destillation des rohen Produktes erhaltene Cyclohexyl-chlor-disulfan wird einerseits durch jodometrische Titration [43]), andererseits durch Umsetzung mit Dimethylamin identifiziert. Das entstehende Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan läßt sich destillieren und nach der Methode von Foss [48]) jodometrisch titrieren. Beim Versuch der gaschromatographischen Trennung zersetzt es sich ebenso wie eine auf anderem Wege hergestellte Probe schon bei 160°.

*) Die Schwefelbildung durch Photolyse von Chlorsulfanen läßt sich auch durch Belichtung von reinen Chlorsulfanen nachweisen (vgl. S. 37)

Sowohl zur Identifizierung als auch zur Ausbeutebestimmung eignet sich die Umsetzung mit Kaliumcyanid, wobei nach dem auf S. 7 beschriebenen Reaktionsschema Alkyl- bzw. Cycloalkylrhodanide erhalten werden.

2. Photoreaktionen von Alkanen und weiteren Cycloalkanen mit Dichlordisulfan

Ebenso wie Cyclohexan lassen sich auch andere Cycloalkane, wie Cyclopentan oder Cyclooctan, und Alkane, wie n-Pentan oder n-Heptan mit Dichlordisulfan unter Belichtung in die entsprechenden Cycloalkyl- bzw. Alkyl-chlor-disulfane überführen. Auf die Reindarstellung von Cyclopentyl-chlor-disulfan oder Cyclooctyl-chlor-disulfan muß allerdings verzichtet werden, da sich diese Verbindungen nicht ohne Zersetzung destillieren lassen. Zur Ausbeutebestimmung werden deshalb die entsprechenden Rhodanide hergestellt. Bei der Photoreaktion offenkettiger Alkane mit Dichlordisulfan entsteht ein Gemisch der isomeren x-Alkyl-chlor-disulfane. Nach Umsetzung mit Kaliumcyanid erhält man daraus die entsprechenden x-Alkylrhodanide, deren gaschromatographisch ermittelte Isomerenverteilung gleich der der durch Photoreaktion mit Schwefeldichlorid gewonnenen x-Alkylrhodanide ist. Die Tabelle auf der folgenden Seite gibt eine Übersicht über die so durchgeführten Versuche (unter Einbeziehung des auf S. 27 erwähnten Cyclohexan-Versuches).

Ebenso wie bei der Photo-Sulfenchlorierung ist die pro Ansatz zu gewinnende Menge Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlor-disulfan begrenzt. Die Reaktion bleibt bei weiterer Belichtung nicht auf der Stufe des Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlor-disulfans stehen, sondern führt unter dessen weitgehender photolytischer Zersetzung analog der Gutschik-Prey-Reaktion zu einem nicht näher definierten Gemisch von Polysulfiden und elementarem Schwefel.

Kohlenwasserstoff	Lampe Bel.-zeit	RH g	S_2Cl_2 g	Reaktionsprodukte g HCl	g RSCN	Reinausbeute bez.a. umges. RH	bez.a. umges. S_2Cl_2
Cyclopentan	S81/Q 8 h	280	155	7.1	10	50	29
Cyclohexan	S81/Q 8 h	270	124	6.3	12	63	48
Cyclohexan	S81/Gl 8 h	297	130	3.0	9	80	46
Cyclooctan	S 81/Q 8 h	327	104	3.9	10	ca.90	43
Cyclohexan	TL40/05 12 h	929	242	15	55	73	51
Cyclooctan	TL40/05 12 h	950	286	17	68	82	58
n-Pentan	TL40/05 12 h	714	334	--	25	59	31
n-Heptan	TL40/05 12 h	914	374	--	33	52	33

Bei den vergleichbaren Cycloalkan-Versuchen sind infolge der weiten Fehlergrenzen keine charakteristischen Unterschiede festzustellen.

III. Zum Reaktionsmechanismus der Photoreaktionen von Schwefelchloriden mit gesättigten Kohlenwasserstoffen

Schwefelchloride als Reaktionspartner in Radikalreaktionen

Es liegen mehrere Beobachtungen vor, die darauf hindeuten, daß Schwefelchloride an Radikalreaktionen teilzunehmen vermögen. So wird z.B. die wahrscheinlich radikalisch verlaufende Umsetzung von Alkanen mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff nach R.Graf[22]) durch Anwesenheit von S_2Cl_2 inhibiert. Auch die Tatsache, daß S_2Cl_2 die radikalisch ablaufende Sulfoxydation inhibiert bzw. die einmal angelaufene Reaktion zum Erliegen bringt, deutet darauf hin, daß es Radikalreaktionen einzugehen vermag, vgl. l.c.[24]). G.A.Russel [23]) untersuchte die Photochlorierung von 2,3-Dimethylbutan in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel, u.a. auch in Gegenwart von S_2Cl_2 oder CS_2. Wie nach den Ergebnissen von Kharasch u. Eberly [14]) nicht anders zu

erwarten war, wird die Chlorierung des Kohlenwasserstoffs durch Anwesenheit von CS_2 unterbunden, was von Russel jedoch nicht berücksichtigt wurde (vgl. S.42). In Gegenwart von Dichlordisulfan sind ebenfalls nur noch geringe Mengen Chlorierungsprodukte nachzuweisen. Russel hat übersehen, daß unter seinen Reaktionsbedingungen Alkyl-chlor-sulfane entstehen mußten.

Die photolytische Spaltung der Cl-S-Bindung ist bereits mehrfach beobachtet worden, so bei den Photoreaktionen des als partielles Schwefelchlorid aufzufassenden Chlorrhodans ClSCN und Thiocyan-trichlorids ClS-C(Cl)=N-Cl nach Bacon u.Guy [25]), ferner bei den von Gutschik u.Prey bearbeiteten Photoreaktionen von Sulfensäurechloriden mit Cyclohexan. Es ist daher anzunehmen, daß durch Photolyse von Schwefelchloriden Schwefel- und Chlor-Radikale entstehen, die eine Reaktion vom eingangs postulierten Typ ermöglichen.

1. Der Reaktionsmechanismus der Photo-Sulfenchlorierung (SCl_2)

Aufgrund der Eigenschaften des Schwefeldichlorids, der ermittelten Reaktionsprodukte und der Erfahrungen mit ähnlichen Radikalreaktionen wird für die Photo-Sulfenchlorierung folgender radikalischer Mechanismus vorgeschlagen, der allerdings in seinen einzelnen Schritten noch nicht exakt bewiesen ist:

Im ersten Reaktionsschritt wird das Schwefeldichlorid-Molekül photolysiert und liefert ein Chloratom und ein ClS·-Radikal *) :

$$S\,Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl^{\cdot} + {}^{\cdot}SCl$$

Das Chloratom abstrahiert in der Folge ein Wasserstoffatom des gesättigten Kohlenwasserstoffs:

$$RH + Cl^{\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + HCl$$

wobei ein freies Kohlenstoffradikal R· entsteht, das mit

*) Sowden u.Davidson[26]) postulieren die Existenz eines ClS·-Radikals, das allerdings bisher noch nicht exakt nachgewiesen werden konnte.

weiterem Schwefeldichlorid die Reaktionskette weiterträgt:

$$R^{\cdot} + SCl_2 \longrightarrow RSCl + Cl^{\cdot}$$

Für den Kettenabbruch lassen sich folgende Reaktionen heranziehen *) :

$$R^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl \longrightarrow \underline{R\text{-}Cl}$$
$$R^{\cdot} + {}^{\cdot}SCl \longrightarrow \underline{R\text{-}SCl}$$
$$Cl^{\cdot} + {}^{\cdot}SCl \longrightarrow Cl\text{-}SCl$$
$$Cl^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl \longrightarrow Cl\text{-}Cl$$
$${}^{\cdot}SCl + {}^{\cdot}SCl \longrightarrow \underline{ClS\text{-}SCl}$$
$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow R\text{-}R \text{ **})$$

Falls an der Reaktionskette Chloratome beteiligt sind, könnte die Anwesenheit von Chlorwasserstoff eine Steigerung der Ausbeute zur Folge haben, da nach den Beobachtungen von Eugen Müller u. Mitarbb. [4]) die scheinbare Lebensdauer der Cl-Radikale in einer Art Identitätsreaktion verlängert wird:

$${}^{\cdot}Cl^{1} + H\,Cl^{2} \longrightarrow {}^{\cdot}Cl^{2} + H\,Cl^{1}$$

Dieser Effekt kann bei der Photo-Sulfenchlorierung aber nicht untersucht werden, da das gekühlte Reaktionsgemisch schon nach kurzer Zeit mit HCl gesättigt ist, sodaß kein Unterschied festzustellen sein wird, ob man N_2 oder HCl während der Belichtung durch das Reaktionsgemisch leitet.

Als Abbruchreaktion bei der Photo-Sulfenchlorierung mit SCl_2 ist, vorallem bei hohen SCl_2-Konzentrationen, die Dimerisierung von ·SCl-Radikalen zu beobachten, die zu Dichlordisulfan und weiter zu höheren Chlorsulfanen und Schwefel führt. Die nach der Rekombination der ClS·-Radikale übrigbleibenden Cl-Atome wirken chlorierend oder starten eine neue Kette. Weiterhin ist die Bildung von S_2Cl_2 auch dadurch zu erklären, daß aus dem Zersetzungsgleichgewicht

$$2\,SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2 + Cl_2$$

durch Photochlorierung stets Chlor entfernt wird, sodaß

---

*)Hier nachgewiesene Reaktionsprodukte sind unterstrichen.

**)Bicyclohexyl konnte bisher nicht nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, daß diese Reaktion wenn überhaupt, dann nur in untergeordnetem Maße abläuft.

das Gleichgewicht nach rechts verschoben wird.

Belichtet man Cyclohexan mit Schwefeldichlorid oder Dichlordisulfan unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff, dem man etwas Chlor zugesetzt hat, so kann man eine deutlich merkbare Umsatzsteigerung feststellen, da durch das anwesende Chlor zusätzliche Reaktionsketten gezündet werden. Gleichzeitig aber werden entstandene Cyclohexyl-chlor-sulfane weiterchloriert, sodaß man sehr viel unerwünschte chlorierte Produkte erhält.

Die Reaktionskette sollte sich auch durch freie Alkyl- bzw. Cycloalkyl-Radikale zünden lassen, die auf anderen Wegen erzeugt werden.

2. Experimentelle Untersuchungen zur Frage des Reaktionsmechanismus

a. Bestimmung der Quantenausbeute

Als sicheres Kriterium für das Vorliegen eines radikalischen Kettenmechanismus wird die Quantenausbeute *) angesehen. Zur Messung des Quantenstromes der Lichtquelle wird die von W.G. Leighton u. G.S. Forbes [28]) angegebene Uranyloxalat-Aktinometerlösung verwendet. Benutzt man als Lichtquelle einen Quecksilber-Niederdruckbrenner (z.B. Heraeus NK 6/20), der vorwiegend die Resonanzlinie bei 254 nm emittiert, so ist für die Aktinometerlösung mit einer Quantenausbeute von 0.60 Mol/E zu rechnen.

Zur Ermittlung der Quantenausbeute verwende ich ein Doppelmantelgefäß aus Duran^{R}, das innen das Reaktionsgemisch und außen die Aktinometerlösung aufnimmt (vgl. exp. Teil). Die Differenz der bei Versuchen mit und ohne Reaktionsgemisch gemessenen Photonen ist vom Reaktionsgemisch absorbiert worden und wird zum Umsatz in Beziehung gesetzt.

---

*) Die Quantenausbeute ist definiert als Mol Umsatz pro absorbierter Zahl ($N_L = 10^{23} \times 6$) Photonen. $N_L\, h\nu$ bezeichnet man auch als 1 Einstein = 1 E

Wie bei den Versuchen zur Ermittlung des wirksamen Spektralbereiches muß auch hier vorausgesetzt werden, daß die optische Schichtdicke groß genug ist und daß vollständige Absorption erfolgt. Das SCl_2/C_6H_{12} - Gemisch (Molverhältnis $SCl_2 : C_6H_{12}$ = 1 : 4) läßt schon nach 0.9 cm Schichtdicke kein aktinometrisch erfaßbares Licht mehr durchtreten, sodaß die obengenannte Voraussetzung erfüllt ist. **)

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der so erhaltenen Werte:

Lampe	Reaktionsgemisch	Bel.-zeit h	Quantenausbeute Φ Mol / E
NK6/20	$SCl_2 + C_6H_{12}$	4	ca. 4
S 81/G1	$SCl_2 + C_6H_{12}$	6	ca. 7
S 81/G1	$Cl_2 + C_6H_{12}$	2	ca.40 *)

Die im Vergleich zur Photo-Chlorierung *) und zur Photo-Cyanierung ($\Phi \gg 1$) [10] sehr niedrige Quantenausbeute der Photo-Sulfenchlorierung deutet darauf hin, daß die Reaktionskette nicht sehr lange läuft und bald durch eine der vielen möglichen Nebenreaktionen abgebrochen wird. Immerhin läßt die zu größer als 1 gefundene Quantenausbeute auf das Vorliegen einer Kettenreaktion schließen.

b. Einfluß von Radikalfängern auf den Ablauf der Photo-sulfenchlorierung

Die Umsetzungsgeschwindigkeit von vielen Radikalreaktionen wird durch Anwesenheit von Radikalfängern (NO, NO_2, O_2) verringert, wenn die Reaktion nicht sogar völlig inhibiert wird. Verwendet man bei der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan zum Rühren des Reaktionsgemisches Stickstoffmonoxyd statt Stickstoff, so sinkt die Umsetzungsgeschwindigkeit auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Wertes.

---

*) Die Quantenausbeute der Photo-Chlorierung in der Gasphase ist sehr viel größer als in der flüssigen Phase.

**) In der Aktinometerlösung erfolgt jedoch keine vollständige Absorption, sodaß die Werte noch mit einem erheblichen Fehler behaftet sind.

Gas	Molverh. $SCl_2 : C_6H_{12}$	Bel.zeit h	Temp. °C	Umsatz Mol RSCN	Umsatzges. Mol / h
N_2	1 : 12	6	0	0.108	0.018
NO	1 : 12	6	0	0.048	0.008

Die Reaktionsprodukte enthalten Stickstoff, ein Beweis dafür, daß NO an der Reaktion teilgenommen hat. Neben der zu größer als 1 gefundenen Quantenausbeute ist der NO-Effekt ein weiterer Hinweis für den vorgeschlagenen Radikalmechanismus.
Sauerstoff hat auf den Ablauf der Photo-Sulfenchlorierung keinen Einfluß.

3. Zum Reaktionsmechanismus der Photoreaktion mit Dichlordisulfan

Die Photoreaktion von Dichlordisulfan mit gesättigten aliphatischen, insbesondere cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen verläuft offensichtlich nach folgender Bruttogleichung :

$$RH + ClSSCl \xrightarrow{h\nu} RSSCl + HCl$$

Für diese Reaktion wird in Analogie zu dem der Photo-Sulfenchlorierung folgender Radikalmechanismus vorgeschlagen:

$ClSSCl \xrightarrow{h\nu} ClSS^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl$				Start
$Cl^{\cdot} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + \underline{HCl}$				
$R^{\cdot} + ClSSCl \longrightarrow \underline{RSSCl} + {}^{\cdot}Cl$				Kette
$R^{\cdot} + {}^{\cdot}R \longrightarrow RR$ *)				
$R^{\cdot} + {}^{\cdot}SSCl \longrightarrow \underline{RSSCl}$				
$R^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl \longrightarrow \underline{RCl}$				Abbruch-
$Cl^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl \longrightarrow \underline{Cl_2}$				reaktio-
$Cl^{\cdot} + {}^{\cdot}SSCl \longrightarrow \underline{ClSSCl}$				nen
$ClSS^{\cdot} + {}^{\cdot}SSCl \longrightarrow ClS_4Cl \xrightarrow{\text{usw. bis}} \underline{S_8}$				

Nachgewiesene Reaktionsprodukte sind unterstrichen.

*) Vergl. Fußnote S. 31

4. Zum Mechanismus der Photoreaktionen von Sulfensäurechloriden mit Cyclohexan

Die bereits mehrfach zitierte Arbeit von Gutschik u. Prey [17] berichtet über Photoreaktionen von Alkan- und Benzol-sulfensäurechloriden mit Cyclohexan, beschrieben am Beispiel des n-Propan-, n-Butan-, Benzol-, p-Methylbenzol-, 2-Nitrobenzol- und 2,4-Dinitrobenzol-sulfensäurechlorids. Die Autoren bestrahlen Gemische der genannten Sulfensäurechloride mit Cyclohexan, die sich nach folgender Bruttogleichung umsetzen:

$$2\ RSCl + C_6H_{12} \xrightarrow{h\nu} C_6H_{11}Cl + RSSR + HCl$$

Die Autoren schlagen folgenden Mechanismus vor :

A	$RSCl$		$\xrightarrow{h\nu}$	$RS^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl$		Start
B	C_6H_{12}	$+ {}^{\cdot}Cl$	$\longrightarrow$	${}^{\cdot}C_6H_{11} + HCl$		Radikalotropie
C_1	${}^{\cdot}C_6H_{11}$	$+ RSCl$	$\longrightarrow$	$C_6H_{11}Cl + RS^{\cdot}$	}	Kette
C_2	$RS^{\cdot}$	$+ C_6H_{12}$	$\longrightarrow$	${}^{\cdot}C_6H_{11} + RSH$	}	
D	${}^{\cdot}C_6H_{11}$	$+ {}^{\cdot}Cl$	$\longrightarrow$	$C_6H_{11}Cl$		
E	${}^{\cdot}C_6H_{11}$	$+ {}^{\cdot}C_6H_{11}$	$\longrightarrow$	$C_6H_{11}-C_6H_{11}$		
F	$Cl^{\cdot}$	$+ {}^{\cdot}Cl$	$\longrightarrow$	Cl_2		Abbruchreaktionen
G	${}^{\cdot}C_6H_{11}$	$+ RS^{\cdot}$	$\longrightarrow$	$C_6H_{11}SR$		
H	$RS^{\cdot}$	$+ RS^{\cdot}$	$\longrightarrow$	$RSSR$		
I	$RS^{\cdot}$	$+ Cl^{\cdot}$	$\longrightarrow$	$RSCl$		
K	RSH	$+ ClSR$	$\longrightarrow$	$RSSR + HCl$		Folgereaktion

Für R = C_6H_{11} tritt diese Reaktion unter Bildung von Cyclohexylchlorid und Dicyclohexyldisulfid als Folgereaktion der Photo-Sulfenchlorierung in Erscheinung, sobald nennenswerte Mengen Cyclohexan-sulfensäurechlorid entstanden sind (vgl. S. 13). Es wurden von mir Vergleichsversuche mit reinem Cyclohexan-sulfensäurechlorid und Cyclohexan unternommen, um die Ergebnisse von Gutschik u. Prey an diesem für die Photo-Sulfenchlorierung wichtigen Beispiel zu prüfen. Dabei kann zwar in Übereinstimmung mit den genannten Autoren Dicyclohexyldisulfid gewonnen werden, jedoch ist das nach dem Gutschik-Prey'schen Mechanismus zu erwartende Cyclohexylchlorid (aus der Reaktion C_1) nur in Spuren gaschromatogra-

phisch nachweisbar. Die Autoren [17]) erwähnen nicht, ob sie bei der Aufarbeitung Cyclohexylchlorid gefunden haben oder nicht. Bei der Nacharbeitung konnte ich dagegen deutliche Mengen Dicyclohexylsulfid (aus der Abbruchreaktion G) nachweisen.

Die Reaktion muß nicht unbedingt über die von den genannten Autoren postulierten Mercaptane RSH ablaufen. Es ist nämlich sehr unwahrscheinlich, daß ein Thiyl-Radikal RS· die Energie zur Abstraktion eines Wasserstoffs vom Cyclohexan und somit zur Bildung eines Cyclohexylradikals aufbringt (Reaktion C_2) Die Reaktion

$$R^1S\cdot + R^2H \longrightarrow R^1SH + R^2\cdot$$

konnte bisher nur in solchen Fällen beobachtet werden, in denen das entstehende freie Radikal $R^2\cdot$ resonanzstabilisiert ist. Im Falle des Cyclohexans gelingt es im Gegensatz zum Isopropylbenzol nicht, mit n-Butylthiyl-Radikalen (aus der Photolyse von Di-n-butyl-disulfid) Wasserstoff zu abstrahieren [29]). Im Gegensatz zu Gutschik-Prey erscheint mir folgender Kettenmechanismus wahrscheinlicher:

$$RSCl \xrightarrow{h\nu} RS\cdot + Cl\cdot$$
$$Cl\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + HCl$$
$$R\cdot + RSCl \longrightarrow RCl + RS\cdot$$
$$RS\cdot + RSCl \longrightarrow RSSR + Cl\cdot$$

Durch die hohe RS-Radikalkonzentration sind alle Abbruchreaktionen begünstigt, an denen es beteiligt ist. Die beobachtete, über das Maß einer normalen Abbruchreaktion hinausgehende Bildung von RSR könnte durch folgenden Mechanismus erklärt werden :

$$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$
$$R\cdot + RSCl \longrightarrow RSR + Cl\cdot \quad \text{Kette}$$

Dafür spricht die Feststellung, daß bei der Umsetzung von Cyclohexan-sulfensäurechlorid mit Cyclohexan unter UV-Belichtung mehr Chlorwasserstoff gefunden wird, als nach der Gutschik-Prey-Theorie zu erwarten ist [*]).

[*]) Unterschiede im Reaktionsverlauf können nur zum Teil durch die Verwendung verschiedener Lampen erklärt werden. Gutschik u.Prey geben keine Typenbezeichnung der Lampen an.

5. Übersicht des Gesamtmechanismus der Photo-Sulfenchlorierung

Das folgende Schema soll noch einmal eine Übersicht über die Vielzahl von Reaktionen geben, die nebeneinander ablaufen können. Angesichts dieser großen Zahl von Reaktionen ist es verständlich, daß man bei der Photo-Sulfenchlorierung nicht von vornherein ein einheitliches Reaktionsprodukt erhält. Die besondere Schwierigkeit besteht darin, daß nicht nur die eingesetzten Schwefelchloride, sondern auch deren Reaktions- und Zersetzungsprodukte (Chlor, Dichlordisulfan, Sulfensäurechloride, Alkyl-chlor-disulfane, höhere Chlorsulfane, Schwefel) wieder neue Photoreaktionen eingehen. Dieses Problem besteht bei der Photo-Cyanierung oder der Photo-Oximierung nicht, da die entstehenden Verbindungen nicht so reaktionsfreudig sind bzw. als schwerlösliche Öle sich der Weiterreaktion entziehen.

Gewisse Aufschlüsse über die Photolyse der Schwefelchloride ergeben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit reinen Schwefelchloriden. So führt die Belichtung von frisch destilliertem, S_2Cl_2-freiem Schwefeldichlorid durch Dimerisierung der SCl-Radikale zu Dichlordisulfan, die UV-Belichtung von Dichlordisulfan zu Schwefel und höheren Chlorsulfanen , außerdem führt die Belichtung von Dichlortrisulfan in Cyclohexanlösung nicht zu dem erwarteten Cyclohexyl-chlor-trisulfan, sondern im wesentlichen zu höheren Chlorsulfanen und Schwefel.

$$SCl_2 \xrightarrow{h\nu} {}^{\cdot}SCl + Cl^{\cdot}$$
$$2\,{}^{\cdot}SCl \longrightarrow S_2Cl_2$$
$$S_2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} {}^{\cdot}SSCl + Cl^{\cdot}$$
$$2\,{}^{\cdot}SSCl \longrightarrow ClS_4Cl$$
$$S_3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} {}^{\cdot}SSSCl + Cl^{\cdot}$$
$$2\,{}^{\cdot}SSSCl \longrightarrow ClS_6Cl \quad \text{usw. bis } S_8$$

Der bei der Photolyse der Schwefelchloride entstehende Schwefel setzt sich meist als sehr störender Crackbelag auf der Lampe ab.

a. Schema der Reaktionsmöglichkeiten mit SCl_2

SCl_2			$\xrightarrow{h\nu}$	$^{\cdot}SCl$	+	$Cl^{\cdot}$		Start
$Cl^{\cdot}$	+	RH	⟶	$R^{\cdot}$	+	HCl		
$R^{\cdot}$	+	SCl_2	⟶	RSCl	+	$Cl^{\cdot}$		Kette
$R^{\cdot}$	+	$^{\cdot}SCl$	⟶	RSCl				
$R^{\cdot}$	+	$^{\cdot}Cl$	⟶	RCl				
$R^{\cdot}$	+	$^{\cdot}R$	⟶	RR				Abbruch-
$ClS^{\cdot}$	+	$^{\cdot}Cl$	⟶	ClSCl				reaktionen
$Cl^{\cdot}$	+	$^{\cdot}Cl$	⟶	Cl_2				
$ClS^{\cdot}$	+	$^{\cdot}SCl$	⟶	ClSSCl				

Weiterreaktion des RSCl :

RSCl			$\xrightarrow{h\nu}$	$RS^{\cdot}$	+	$^{\cdot}Cl$		Start
$Cl^{\cdot}$	+	RH	⟶	$R^{\cdot}$	+	HCl		
$R^{\cdot}$	+	RSCl	⟶	$RS^{\cdot}$	+	RCl		Kette
$RS^{\cdot}$	+	RSCl	⟶	RSSR	+	$Cl^{\cdot}$		
$R^{\cdot}$	+	RSCl	⟶	RSR	+	$Cl^{\cdot}$		
$RS^{\cdot}$	+	ClSCl	⟶	RSSCl	+	$Cl^{\cdot}$		Radikalo-
								tropie
$RS^{\cdot}$	+	$^{\cdot}SR$	⟶	RSSR				
$RS^{\cdot}$	+	$^{\cdot}R$	⟶	RSR				
$RS^{\cdot}$	+	$^{\cdot}Cl$	⟶	RSCl				Abbruch-
$RS^{\cdot}$	+	$^{\cdot}SCl$	⟶	RSSCl				reaktionen
$RS^{\cdot}$	+	$^{\cdot}SSCl$	⟶	RSSSCl				

Weiterreaktion des ClSSCl vgl. folgende Seite

Weiterreaktion des Cl_2 :

Cl_2			$\xrightarrow{h\nu}$	$Cl^{\cdot}$	+	$Cl^{\cdot}$		Start
$Cl^{\cdot}$	+	RH	⟶	$R^{\cdot}$	+	HCl		Kette
$R^{\cdot}$	+	Cl_2	⟶	RCl	+	$Cl^{\cdot}$		

Nachgewiesene Reaktionsprodukte sind unterstrichen.

b. Schema der Reaktionsmöglichkeiten mit Dichlordisulfan

Erste Spaltungsmöglichkeit des S_2Cl_2 :

$ClSSCl \xrightarrow{h\nu} ClSS^{\cdot} + Cl^{\cdot}$ Start

Andere Spaltungsmöglichkeit des S_2Cl_2 :

$ClSSCl \xrightarrow{h\nu} ClS^{\cdot} + {}^{\cdot}SCl$

$Cl^{\cdot}$	+ RH	⟶	$R^{\cdot}$	+ HCl	Kette
$R^{\cdot}$	+ S_2Cl_2	⟶	RSSCl	+ $Cl^{\cdot}$	
$R^{\cdot}$	+ ${}^{\cdot}SSCl$	⟶	RSSCl		Abbruch-reaktionen
$R^{\cdot}$	+ ${}^{\cdot}Cl$	⟶	RCl		
$R^{\cdot}$	+ ${}^{\cdot}R$	⟶	RR		
$Cl^{\cdot}$	+ ${}^{\cdot}Cl$	⟶	Cl_2		
$Cl^{\cdot}$	+ ${}^{\cdot}SSCl$	⟶	ClSSCl		
$ClSS^{\cdot}$	+ ${}^{\cdot}SSCl$	⟶	ClS_4Cl usw. bis S_8		
$ClS^{\cdot}$	+ ${}^{\cdot}R$	⟶	RSCl		
$ClS^{\cdot}$	+ $RS^{\cdot}$	⟶	RSSCl		
$ClS^{\cdot}$	+ $RSS^{\cdot}$	⟶	RSSSCl		
$ClS^{\cdot}$	+ $Cl^{\cdot}$	⟶	ClSCl		
$ClS^{\cdot}$	+ ${}^{\cdot}SCl$	⟶	ClSSCl		
$ClS^{\cdot}$	+ ${}^{\cdot}SSCl$	⟶	ClS_3Cl usw.bis $ClS_xCl \longrightarrow S_8$		

Weiterreaktion des gebildeten RSSCl :

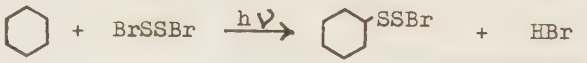
$RSSCl \xrightarrow{h\nu} RSS^{\cdot} + Cl^{\cdot}$ Start

oder:

$RSSCl \xrightarrow{h\nu} RS^{\cdot} + {}^{\cdot}SCl$

$Cl^{\cdot}$	+ RH	⟶	$R^{\cdot}$	+ HCl	Kette
$R^{\cdot}$	+ RSSCl	⟶	$RSS^{\cdot}$	+ RCl	
$RSS^{\cdot}$	+ RSSCl	⟶	RSSR	+ $Cl^{\cdot}$	
$R^{\cdot}$	+ RSSCl	⟶	RSSR	+ $Cl^{\cdot}$	

Um einen Überblick über das Verhalten anderer Halogensulfane in Photoreaktionen zu bekommen, wird abschließend die Photoreaktion von Dibromdisulfan mit Cyclohexan untersucht :



Die Reaktion läuft erheblich langsamer als die entsprechende Reaktion mit Dichlordisulfan, unabhängig davon, ob man eine S 81-Lampe mit Quarz- oder mit Glaskühler verwendet:

Reaktionsumsatz gemessen an der Halogenwasserstoffbildung

Halogen-disulfan	Glaskühler Mol / h	Quarzkühler Mol / h
S_2Br_2	0.0013 HBr	0.0015 HBr
S_2Cl_2	0.015 HCl	0.036 HCl

Wie die Analyse ergibt, ist das entstandene Cyclohexyl-bromdisulfan, eine dunkelrote Flüssigkeit, durch Dibromdisulfan und Schwefel verunreinigt. Es wird sofort mit einem Überschuß Kaliumcyanid umgesetzt, wobei in Analogie zu den Reaktionen der entsprechenden Chlor-derivate Cyclohexylrhodanid entsteht, das gaschromatographisch nachgewiesen wurde.

Die im Vergleich zu Dichlordisulfan zwanzigmal geringere Umsetzungsgeschwindigkeit bei Dibromdisulfan ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß ein Bromatom die zur Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Cyclohexan erforderliche Energie nicht aufbringt. Die HBr-Bildung liefert nur 85 kcal/Mol, während die Spaltung der CH-Bindung in Cycloalkanen 95 kcal/Mol erfordert (zum Vergleich : die HCl-Bildung liefert 101 kcal/Mol). In Übereinstimmung mit den vorstehenden Ergebnissen steht auch die Beobachtung, daß die Photo-Nitrosierung bei Anwendung von NOBr anstelle von NOCl nur noch mit sehr geringen Ausbeuten verläuft [31]).

IV. Reaktionen von Cycloalkylradikalen mit Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen

Es gibt einige Reaktionen von Cycloalkylradikalen mit Schwefel bzw. schwefelhaltigen Verbindungen (Schwefelkohlenstoff), die in gewisser Beziehung zur Photo-Sulfenchlorierung stehen und deshalb nicht unerwähnt bleiben sollen.

So führt die Reaktion von durch Radiolyse erzeugten Cyclohexylradikalen mit elementarem Schwefel nach den Untersuchungen von Barzynski u. Hummel [32]) zu Polysulfiden und Schwefelwasserstoff:

$$RH \xrightarrow{\sim\sim} R^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + S_8 \longrightarrow RS_8^{\cdot}$$

$$2\ RS_8^{\cdot} \longrightarrow RS_{16}R$$

Es liegt daher nahe, durch Einwirkung von Chlor und Licht auf Cyclohexan erzeugte Cyclohexylradikale auf Schwefel einwirken zu lassen:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ Cl^{\cdot}$$

$$Cl^{\cdot} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + HCl$$

$$R^{\cdot} + S_8 \longrightarrow RS_8^{\cdot}$$

$$2\ RS_8^{\cdot} \longrightarrow RS_{16}R$$

Ein entsprechender Versuch ohne Einleiten von Chlor ergibt beim Belichten einer gesättigten Schwefellösung in siedendem Cyclohexan mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler die überraschende Feststellung, daß Schwefelwasserstoff (in Spuren) entwickelt wird. Auf dem Lampenkühler bildet sich in Höhe der Brennzone ein in heißem Cyclohexan unlöslicher Crackbelag, der sich auch in Schwefelkohlenstoff nur schlecht löst. Offenbar handelt es sich um μ -Schwefel, der dadurch entsteht, daß die S_8-Ringe des α-Schwefels photolytisch aufgesprengt und zu langen Ketten verknüpft werden. Die Trennungsenergie einer S-S-Bindung im S_8 beträgt 78 $\pm$ 5 kcal, wird also von kurzwelligem UV aufgebracht. Der so aktivierte Schwefel wirkt dann dehydrierend.
Belichtet man eine Lösung von elementarem Schwefel in siedendem Cyclohexan mit einer S 81-Lampe unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff und Chlor, so erhält man nach Ent-

fernen des überschüssigen Cyclohexans und Schwefels aus dem belichteten Ansatz einen übelriechenden, dunkelbraunen Rückstand. Die darin enthaltenen verschiedenen Polysulfide werden durch Na_2SO_3-lösung zu Dicyclohexyldisulfid reduziert. Das Dicyclohexyldisulfid läßt sich neben anderen, unerwünschten chlorhaltigen Produkten jedoch nur gaschromatographisch nachweisen und seine Ausbeute ist so gering, daß dieses Verfahren keine präparative Bedeutung besitzt.

Kharasch u. Eberly [14]) beobachteten 1941, daß die Belichtung von Cyclohexan in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und Chlor zu Produkten führt, deren Entstehung sie mit folgendem Mechanismus zu erklären versuchen :

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ Cl^{\cdot}$$

$$Cl^{\cdot} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + HCl$$

$$R^{\cdot} + CS_2 \longrightarrow R\text{-}C(=S)\text{-}S^{\cdot}$$

$$R\text{-}C(=S)\text{-}S^{\cdot} + Cl^{\cdot} \longrightarrow R\text{-}C(=S)\text{-}SCl$$

$$R\text{-}C(=S)\text{-}SCl + 2\ Cl_2 \longrightarrow R\text{-}C(Cl_2)\text{-}SCl + SCl_2$$

Der nach Abdestillieren der überschüssigen Reaktionsteilnehmer erhaltene gelbe Rückstand zersetzt sich, wie die Autoren berichten, bei 80° unter HCl-Entwicklung. Eine so heftige Zersetzungsrekation ist eigentlich für Substanzen der Zusammensetzung $R\text{-}C(Cl_2)\text{-}SCl$ nicht zu erwarten, da die Halogensubstitution in α-Stellung die Beständigkeit der Sulfensäurechloride erhöht.

Bei der Nacharbeitung der Kharasch-Eberly'schen Versuche stellte ich fest, daß der nach Entfernen des Cyclohexans und der Nebenprodukte erhaltene Rückstand denselben unangenehmen Geruch aufweist wie das Cyclohexan-sulfensäurechlorid. Nach der Umsetzung dieses Rückstandes mit KCN erhält man ein Produkt, das nach gaschromatographischer Analyse neben vier anderen, nicht identifizierten Substanzen Cyclohexylrhodanid enthält. Offenbar entsteht bei der Kharasch-Eberly-Reaktion

durch Chlorierung des Schwefelkohlenstoffs etwas Schwefeldichlorid :

$$CS_2 + 3\ Cl_2 \longrightarrow Cl_3C\text{-}SCl + SCl_2$$

welches dann die Photo-Sulfenchlorierung eingeht.

V. Die thermische Sulfenchlorierung

Bei der Photo-Sulfenchlorierung von Polyäthylen, die beim Siedepunkt des Tetrachlormethans vorgenommen wird, konnte in einem Blindversuch ohne Belichtung ein stark Chlor- und Schwefel-haltiges Produkt gewonnen werden. Diese Beobachtung führte zur Auffindung einer " thermischen Sulfenchlorierung ". Das durch Disproportionierung von Schwefeldichlorid entstehende Chlor wirkt thermisch chlorierend und startet nebenbei eine Reaktionskette mit Schwefeldichlorid :

$$2\ SCl_2 \rightleftharpoons Cl_2 + S_2Cl_2$$

$$Cl_2 \xrightarrow{\Delta} 2\ Cl^{\cdot}$$

$$Cl^{\cdot} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + HCl$$

$$R^{\cdot} + SCl_2 \longrightarrow RSCl + Cl^{\cdot}$$

Erhitzt man eine Mischung aus frisch destilliertem Schwefeldichlorid und Cyclohexan im Molverhältnis 1 : 4 10 Stunden zum Sieden unter Rückfluß (wobei man das Reaktionsgemisch im Dunkeln hält, um eine photochemische Sulfenchlorierung auszuschließen), so erhält man nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Reaktionspartner einen nach Dichlordisulfan und Cyclohexan-sulfensäurechlorid stinkenden Rückstand, der durch Umsetzung mit Kaliumcyanid bzw. Dimethylamin identifiziert wird. Demnach enthält das Reaktionsprodukt neben sehr viel Dichlordisulfan noch Cyclohexylchlorid, Cyclohexansulfensäurechlorid und x-Chlor-cyclohexan-sulfensäurechlorid.

Wenn die Reaktion tatsächlich in der vorgeschlagenen radikalischen Weise ablaufen sollte, muß der Zusatz von Radikalbildnern, wie Peroxyden, eine Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit bewirken. Ein mit Zusatz von Di-tert.-butylperoxyd durchgeführter analoger Versuch ergab jedoch keine Ausbeuteerhöhung. Dieses Ergebnis ist bei genauerer Überlegung nicht überraschend, denn Di-tert.-butyl-peroxyd dis-

proportioniert erst oberhalb 130° zu nennenswerten Anteilen in Butoxyl-Radikale, sodaß die Radikalkonzentration bei der Siedetemperatur des Schwefeldichlorids zu gering ist. Ein aus diesem Grunde mit Di-benzoyl-peroxyd wiederholter Versuch erbrachte nur eine geringe, aber deutlich merkbare Umsatzsteigerung.

B. Anhang zum theoretischen Teil :

I. Die Absorptionsspektren der Schwefelchloride

1. Die Spektren von Schwefeldichlorid im UV und Sichtbaren, sowie deren Anwendung zur Untersuchung des SCl_2 - Zersetzungsgleichgewichtes

Das Spektrum des Schwefeldichlorids war seit Jahren Gegenstand lebhafter Diskussionen. Lowry u. Jessop [33]), die bei der Untersuchung der Gleichgewichte

$$3\ SCl_2 \rightleftharpoons SCl_4 + S_2Cl_2$$
$$2\ SCl_2 \rightleftharpoons Cl_2 + S_2Cl_2$$

erstmals das UV-Spektrum von gealtertem Schwefeldichlorid aufnahmen, stellten fest, daß ein Absorptionsmaximum bei derselben Wellenlänge (265 nm) liegt wie das des Dichlordisulfans und schrieben es daher dem im Gleichgewicht vorhandenen S_2Cl_2 zu. Im Sichtbaren unterscheiden sich die Spektren des Schwefeldichlorids und des Dichlordisulfans durch die entsprechend der tiefroten Farbe des Schwefeldichlorids schon bei 600 nm beginnende Absorption, während Dichlordisulfan erst unterhalb 520 nm absorbiert.

Es wurde jetzt im Rahmen der vorliegenden Arbeit festgestellt, daß frisch destilliertes Schwefeldichlorid bei 265 nm keine außergewöhnliche Absorption zeigt. Nach einer Stunde macht sich bereits die Dichlordisulfan-Bildung bemerkbar. Das Spektrum verändert sich im Laufe von 18 Stunden grundlegend: Die Extinktion der SCl_2-Bande bei 390 nm hat sich etwas verringert, und im UV tritt bei 265 nm die S_2Cl_2-Bande auf. Das Gleichgewicht (13% S_2Cl_2) hat sich nach ca. 50 Stunden bei Raumtemperatur eingestellt.

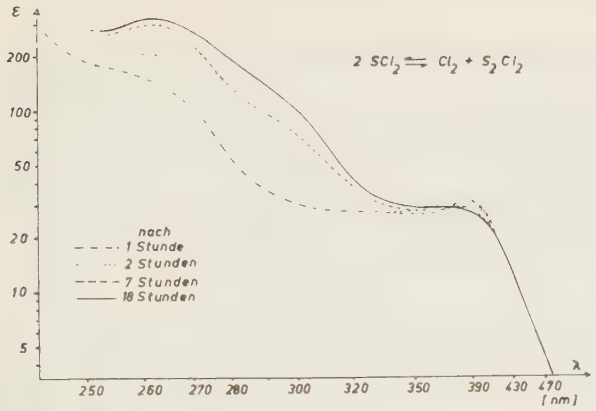


Abb.7

Bei 370 nm befindet sich ein isosbestischer Punkt, der typisch für ein Zweikomponenten-Gleichgewicht ist (denn die Chlorabsorption ist im Vergleich zu der der Schwefelchloride nur gering). Die Spektren zeigen anschaulich die rasche Zersetzung des Schwefeldichlorids und weisen auf die Notwendigkeit hin, das zur Photoreaktion eingesetzte Schwefeldichlorid vor jedem Versuch frisch zu destillieren.

Sowden u. Davidson [26]) untersuchten die UV-Absorptionsspektren von Schwefeldichlorid und Dichlordisulfan, die als 10^{-3} molare feste Lösung in einer 5:1-Mischung von Isopentan und 3-Methyl-pentan bei 77°K mit UV betrahlt worden waren.

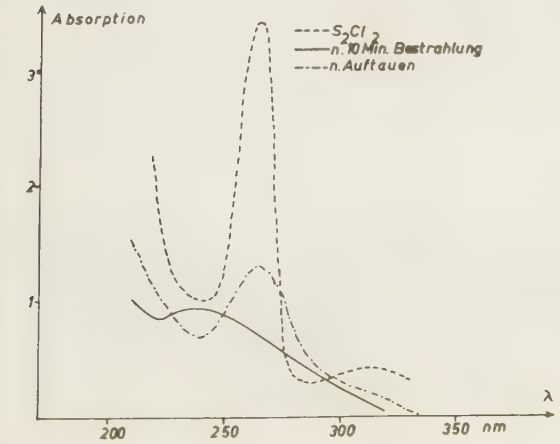


Abb. 8
UV-Absorptionsspektren von photolysiertem Dichlordisulfan

Nach 10 Minuten Bestrahlung verschwindet das Maximum bei 265 nm (vgl. Spektrum ----- in Abb. 8) völlig, stattdessen entsteht eine neue Bande bei 237 nm (Spektrum ———).Diese verschwindet beim Auftauen wieder, und das ursprüngliche Spektrum wird teilweise regeneriert (Spektrum -.-.-).Das Maximum bei 237 nm wird dem bisher noch nicht nachgewiesenen $^{\cdot}SCl$-Radikal zugeschrieben, wofür aber keine weiteren Beweise angeführt werden.

2. UV-Spektren von Dichlordisulfan und Dichlortrisulfan

Das UV-Absorptionsspektrum des Dichlordisulfans (Abb. 9) zeigt ein charakteristisches Bandenmaximum bei 265 nm, das dem $Cl\text{-}S^{\oplus}=S^{\ominus}\text{-}Cl$ -, und eine Schulter bei 310 nm, die dem $Cl\text{-}\overset{\oplus}{S}=S=C$ Elektronensystem zugeschrieben wird [70].

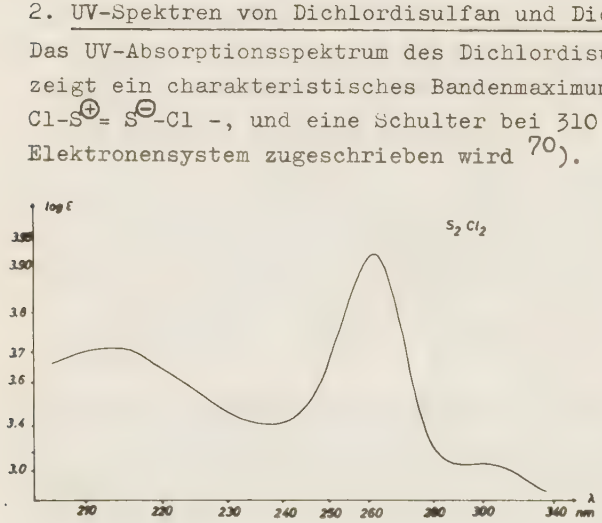


Abb.9
UV-Absorptionsspektrum von Dichlordisulfan 10^{-4}m in Cyclohexan,25°

Das UV-Spektrum des Dichlortrisulfans Abb. 10 unterscheidet sich von dem des Dichlordisulfans nur gering :

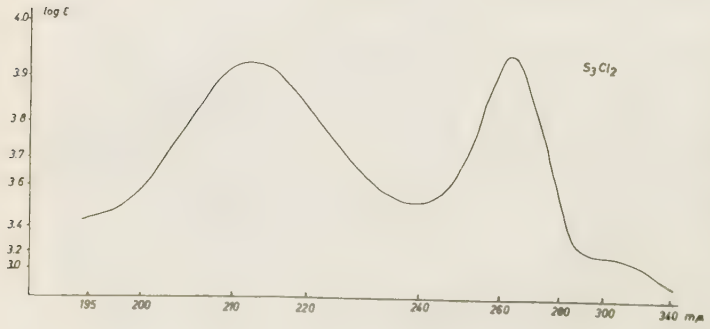


Abb. 10
UV-Absorptionsspektrum von Dichlortrisulfan 10^{-4}m in Cyclohexan, 25°

C. Zur Chemie der aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Sulfensäurederivate

Da die Chemie der aliphatischen Sulfensäurederivate erst in den letzten Jahren entwickelt worden ist, mag es angebracht erscheinen, hier eine kurze Zusammenstellung der bisher bekannten Tatsachen zu bringen, einerseits, um die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten der jetzt durch die Photo-Sulfenchlorierung leichter zugänglichen Sulfensäurechloride aufzuzeigen, andererseits, um eine Abgrenzung gegen die in dieser Arbeit nachgearbeiteten oder neu erarbeiteten Reaktionstypen vorzunehmen.

1. Eigenschaften und bisherige Herstellungsmöglichkeiten aliphatischer Sulfensäurechloride und Alkyl-chlor-disulfane

Alkan-sulfensäurechloride sind erst vor 13 Jahren in reiner Form dargestellt worden *); das ist verständlich, wenn man die große Temperaturempfindlichkeit und Zersetzlichkeit dieser Substanzen berücksichtigt. Verbindungen mit nicht substituierten primären oder sekundären Alkylresten zersetzen sich schon bei Zimmertemperatur in exothermer Reaktion unter HCl-Abspaltung. Sie sind auch licht- und feuchtigkeitsempfindlich. Durch die erwähnten Eigenschaften ist man gezwungen, Alkan-sulfensäurechloride unter Ausschluß von Licht oder Feuchtigkeit bei tiefen Temperaturen zu handhaben und (falls überhaupt möglich) aufzubewahren. Alkan-sulfensäurechloride sind gelbe Flüssigkeiten von sehr widerwärtigem Geruch. Ihre Dämpfe erzeugen beim Einatmen schon nach kurzer Zeit nachhaltige Kopfschmerzen. An die Hände oder an die Kleidung gebracht, hält sich der Geruch lange Zeit.

---

*) Aliphatische Sulfensäurechloride wurden bislang durch Chlorierung von Mercaptanen oder Disulfiden mit Chlor oder Sulfurylchlorid hergestellt [34-43]. Auch N-Chlor-succinimid ist als Chlorierungsmittel für Mercaptane geeignet [60].

Cycloalkan-sulfensäurechloride waren bislang noch nicht bekannt. In ihren Eigenschaften gleichen sie den sekundären aliphatischen Sulfensäurechloriden, doch sind sie noch zersetzlicher als diese. Es liegt nahe, die als Vergleichssubstanzen benötigten Verbindungen nach einer der bekannten Methoden herzustellen. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die so erhaltenen Verbindungen:

RSCl	hergestellt aus	mit	Cl-Gehalt ber.	Cl-Gehalt gef.
C_5H_9SCl	$C_5H_9SSC_5H_9$	SO_2Cl_2	25.95	Analyse wegen rasch Zersetzung unmöglic
$C_6H_{11}SCl$	$C_6H_{11}SSC_6H_{11}$	Cl_2	23.53	23.8
$C_7H_{13}SCl$	$C_7H_{13}SSC_7H_{13}$	SO_2Cl_2	21.53	21.0
$C_8H_{15}SCl$	$C_8H_{15}SH$	Cl_2	19.84	Analyse wegen rasch Zersetzung nicht möglich

Für Alkyl-chlor-disulfane gab es bisher nur zwei brauchbare Herstellungsmethoden *). Cycloalkyl-chlor-disulfane waren bislang unbekannt. Sie haben viele Eigenschaften mit den Sulfensäurechloriden gemeinsam, so z.B. die leichte Zersetzlichkeit und den stechend widerwärtigen Geruch. Cyclohexyl-chlor-disulfan, das hier außer durch Photoreaktion von Cyclohexan mit Dichlordisulfan erstmals auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt wurde, hält sich bei Zimmertemperatur nicht länger als zwei Stunden bis zur beginnenden Zersetzung. Setzt man es mit Dimethylamin um, so erhält man Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan, eine recht beständige Substanz, die wie die Sulfensäureamide jodometrisch nach Foss [48]) titriert werden kann.

---

*) Nach Böhme u.v.Ham [54]) erhält man Alkyl-chlor-disulfane durch Chlorolyse von Alkyl-Acyl-disulfanen mit Chlor oder Sulfurylchlorid. Nach Feher [55]) gewinnt man Alkyl-chlor-disulfane aus Mercaptanen mit überschüssigem Schwefeldichlorid.

2. Bisher bekannte Reaktionen der Sulfensäurechloride

Sulfensäurechloride sind sehr reaktionsfähig und können zu vielfältigen Umsetzungen verwendet werden (vgl. Abb. 11). Aus der Vielzahl der möglichen Reaktionen sind die Wichtigsten in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Reagens	Produkt	Literatur	vgl. Exp. Teil S.
Kaliumjodid	sym. Disulfid	45	
Mercaptan	unsym. Disulfid	40	
Alkoholat	Sulfensäureester	46	94
Kaliumcyanid	Rhodansäureester	38	70
Olefin	ß-Chlor-thioäther	38,40	95
Amin	Sulfensäureamid	44,46	92

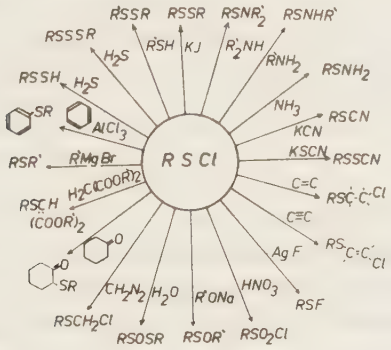


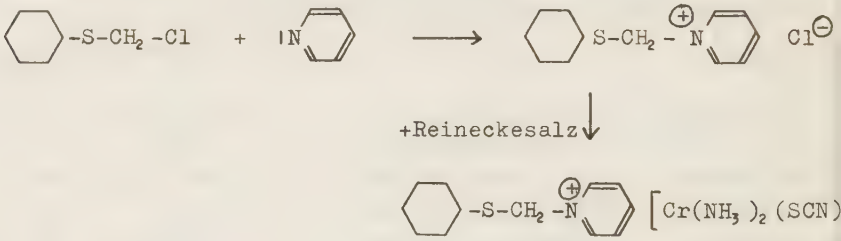
Abb. 11

3. Neue Reaktionen mit Cycloalkan-sulfensäurechloriden

Die Umsetzung von Sulfensäurechloriden mit Diazoalkanen soll zu α-Halogenthioäthern führen [49]). E.Böhme [50]) hat diese Ergebnisse jedoch nicht bestätigt. Bei unseren Versuchen konnte nach der Gleichung

Chlormethyl-cyclohexyl-sulfid erhalten werden, das durch

einige weitere Reaktionen charakterisiert wurde. So führt die Umsetzung mit Pyridin in Analogie zur Reaktion der α-chlorierten Äther zu einem Pyridiniumsalz, das sich als schwerlösliches Reineckat fällen läßt:



Ebenso wie die von ihnen abgeleiteten α-Chlor-thioäther bilden auch die Sulfensäurechloride beim Eintropfen in Pyridin Pyridiniumsalze, die sich von den obenerwähnten durch eine CH_2-Gruppe unterscheiden und in derselben Weise wie diese als schwerlösliche Reineckate ausgefällt werden können.

Die R e d u k t i o n von Sulfensäurechloriden mit Lithium-aluminium-hydrid führt je nach Menge des angewandten Reduktionsmittels zu Disulfiden oder Mercaptanen, wie bisher lediglich am Beispiel des p-Methyl-benzol-sulfensäurechlorids gezeigt wurde [51]). Andere Reduktionsmethoden sind nicht angewandt worden, da es vorallem in der aliphatischen Reihe bisher ohne Bedeutung war, Sulfensäurechloride wieder in Mercaptane zu überführen, aus denen man sie kurz zuvor erst hergestellt hat. Die Reduktion von Sulfensäurechloriden gewinnt erst Interesse, seit diese Verbindungen durch die Photo-Sulfenchlorierung auf anderem Wege zugänglich geworden sind. Deshalb suchte ich nach verschiedenen Wegen, um Mercaptane direkt aus den Kohlenwasserstoffen auf dem Weg über die Photo-Sulfenchlorierung zu erhalten. Die Reduktion mit Lithiumaluminium-hydrid ergibt die besten Ausbeuten. Die Verwendung von Zinkstaub zur Reduktion des Cyclohexan-sulfensäurechlorids ergibt zwar Cyclohexyl-mercaptan, doch wie bei allen Zinkstaubreduktionen stören auch hier die unhandlichen Mengen des gebildeten Zinkschlamms, aus denen sich das Produkt nur schwer isolieren läßt.

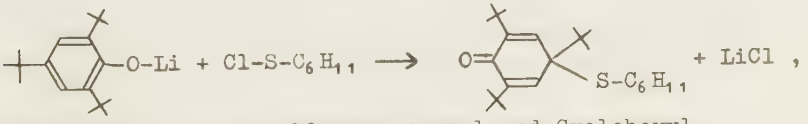
Erfolgversprechender scheint die katalytische Hydrierung zu sein, vorausgesetzt jedoch, daß man einen geeigneten schwefelfesten Katalysator findet. Bei der Reduktion von Cyclohexansulfensäurechlorid oder Dicyclohexyldisulfid mit PtO_2/H_2 ist der Katalysator erwartungsgemäß schon nach wenigen Minuten vergiftet. Bei Anwendung von Raney-Nickel besteht Gefahr, daß die Substanz entschwefelt wird. Es liegt nahe, die Reduktion als Hochdruckhydrierung auszuführen und hierbei Polysulfide der Übergangselemente als Katalysatoren zu verwenden, die sich verschiedentlich bereits als schwefelfeste Katalysatoren bewährt haben [52,53]. Auf diese Weise gelingt es, nicht nur Cycloalkan-sulfensäurechloride, sondern auch Cycloalkansulfensäureamide und Cycloalkyl-chlor-disulfane in die entsprechenden Mercaptane zu überführen. Sogar Benzol-sulfensäurechlorid wird zu Thiophenol reduziert.

Beim Versuch zur Herstellung der bislang unbekannten Cycloalkan-sulfensäurehydrazide war es notwendig, absolutes Hydrazin einzusetzen, da Sulfensäurechloride durch das im Hydrazinhydrat anwesende Wasser rasch hydrolysiert werden. Das nach

$$C_6H_{11}SCl + 2\ N_2H_4 \longrightarrow C_6H_{11}SNHNH_2 + N_2H_5Cl$$

zu erwartende Cyclohexan-sulfensäurehydrazid ist sehr unstabil und zersetzt sich beim Versuch der Destillation im Hochvakuum unter Bildung von Dicyclohexyldisulfid.

Setzt man Cyclohexan-sulfensäurechlorid mit L i t h i u m - 2,4,6- t r i - tert.-b u t y l- p h e n o l a t um, so bildet sich nicht der Sulfensäureester, sondern unter intermediärer Blaufärbung (blaues Aroxyl) entsteht ein Chinolthioäther



der identisch mit der aus blauem Aroxyl und Cyclohexyl -

mercaptan zu erhaltenden Substanz ist (vgl. l.c.[47]). Belichtet man eine Lösung dieser Substanz mit UV-Licht, so färbt sie sich rasch blau, und im EPR-Spektrum findet man das Signal des blauen Aroxyls. Nach einigen Stunden Stehen klingt die Blaufärbung wieder ab. *)

*) Herrn Dr. Anton Rieker möchte ich an dieser Stelle für die anregenden Diskussionen danken.

Zusammenfassung

Schwefeldichlorid sowie Dichlordisulfan lassen sich unter Einwirkung von Licht der Wellenlänge 250 bis 500 nm mit gesättigten Kohlenwasserstoffen zu Alkan- bzw. Cycloalkansulfensäurechloriden oder Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlordisulfanen umsetzen. Wegen der Disproportionierung des in die Reaktion eingesetzten Schwefeldichlorids und wegen der Temperaturempfindlichkeit der entstehenden Sulfensäurechloride sind bei der Belichtung und Aufarbeitung besondere Vorsichtsmaßnahmen notwendig. Es mußte daher eine Reihe von verschiedenen Methoden erprobt werden, ehe eine praktisch und mit guten Ergebnissen durchführbare Arbeitsvorschrift gefunden wurde.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte bereitete insofern Schwierigkeiten, als die Photo-Sulfenchlorierung in keinem Fall einheitliche Reaktionsprodukte liefert. Wegen der extrem leichten Zersetzlichkeit der Alkan- bzw. Cycloalkansulfensäurechloride und Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlor-disulfane war ich zu ihrer Untersuchung auf die Analysenmethoden angewiesen, die mit den im Hause verfügbaren Mitteln rasch durchgeführt werden konnten. Zur weiteren Identifizierung der Reaktionsprodukte eignet sich die zu Alkyl- bzw. Cycloalkylrhodaniden führende Umsetzung mit Kaliumcyanid. Die Alkyl- bzw. Cycloalkylrhodanide sind im Gegensatz zu den Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlor-sulfanen thermisch stabil und können gaschromatographisch untersucht werden.

Die Photo-Sulfenchlorierung stellt neben den bisher bekannten Verfahren der Photo-Chlorierung, Photo-Nitrosierung, Photo-Oximierung, Photo-Cyanierung, Photo-Rhodanierung u.a. einen neuen Typ einer Photoreaktion dar. Während die genannten Verfahren theoretisch bis zum vollständigen Umsatz des

eingesetzten, mit dem Kohlenwasserstoff in Reaktion zu bringenden Stoffes durchgeführt werden können, muß die Photo-Sulfenchlorierung wegen der Lichtempfindlichkeit ihrer Reaktionsprodukte zur Erzielung einer optimalen Sulfensäurechlorid-Ausbeute nach einer bestimmten Zeit abgebrochen werden, wenn man nicht über eine kontinuierlich arbeitende Anlage verfügt, in der das Reaktionsprodukt aus dem Reaktions-Gemisch entfernt und vor Weiterreaktion geschützt wird. Durch quantitative Verfolgung des Reaktionsablaufes kann die optimale Belichtungszeit für einen nicht-kontinuierlichen Belichtungsansatz ermittelt werden.

Dank der außergewöhnlichen Reaktionsfreudigkeit der Sulfensäurechloride haben diese eine Zentralstellung in der Schwefelchemie inne und können leicht in eine Vielzahl von teils bisher schlecht zugänglichen Schwefelverbindungen übergeführt werden (vgl. Abb. 11). So eröffnet sich z.B. die Möglichkeit, direkt aus dem Kohlenwasserstoff über Sulfensäurechloride zu bisher schlecht zugänglichen Mercaptanen, Disulfiden, Rhodaniden und anderen Schwefelverbindungen zu gelangen. Viele solcher Schwefelverbindungen besitzen praktische Bedeutung.

Die Photo-Sulfenchlorierung ist ein neues Glied in der Reihe der präparativ durchführbaren Photoreaktionen.

Experimenteller Teil

I. Allgemeines

Die in dieser Arbeit ermittelten Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Schmelzpunkte wurden in einem elektrisch beheizten Schmelzpunktsapparat der Firma Büchi mit einem geeichten Thermometer bestimmt. Zur Messung der Brechungsindices diente ein Abbé-Refraktometer mit Thermostat bei 20°C. Molekulargewichte wurden kryoskopisch in einer Beckmann-Apparatur mit Benzol als Lösungsmittel bestimmt. Zur Bestimmung der Dichte wurden die Substanzen in einem 10 ml-Pyknometer gewogen.

Die Mikro-Elementaranalysen wurden zum größten Teil von der Firma Dr. Schoeller, Kronach/Ofr. ausgeführt. Die Bestimmung von schwefelgebundenem und hydrolysierbarem Chlor, von Chrom, die Analyse der Schwefelchlorid/Kohlenwasserstoff-Gemische sowie die S- und Cl-Bestimmung durch Verbrennung nach Hölscher bzw. Schöninger wurden in unserem Laboratorium ausgeführt *).

Gaschromatographische Untersuchungen erfolgten an zwei Beckman-Gaschromatographen GC-2, meist mit einer 1.8 m langen Kolonne mit Silikonöl als stationärer Phase und Wasserstoff als Trägergas.

IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer Modell 21 aufgenommen, und zwar flüssige Substanzen als Film, feste Substanzen in KBr-Pastillen gepreßt.

UV-Spektren wurden auf einem Beckman-Spektrophotometer DK 2 aufgenommen, wobei als Lösungsmittel meist Cyclohexan diente.

Die Vermessung der Protonen-Kernresonanzspektren verdanke ich Herrn Dr. Suhr. Es wurde das HR-Spektrometer (56.4 MHz) der Firma Varian verwendet.

Die Elektronen-Spinresonanz wurde auf einem Gerät der Firma Varian mit einem 6-Zoll-Magneten bei 100 kHz gemessen.

---

*) Herrn H.-J. Wurmstich sei an dieser Stelle für die Durchführung der Analysen gedankt.

1. Bereitung der Reagentien

Die verwendeten Kohlenwasserstoffe werden, soweit sie flüssig sind, mehrere Stunden über Na unter Rückfluß erhitzt und dann über Na abdestilliert. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt gaschromatographisch und refraktometrisch.

Schwefeldichlorid wird nach der Vorschrift von Brauer [56]) hergestellt und unter Zusatz von einigen ml PCl_3 destilliert. Der Vorlauf bis 55° kann für die spätere SCl_2-Herstellung wiederverwendet werden, die Mittelfraktion von 55 bis 62° wird in einer mit wenigen Tropfen PCl_3 beschickten Vorlage auffangen und aus dieser sofort nochmals destilliert, wobei das SCl_2 konstant bei 59° übergeht. Die beim Altern von SCl_2 entstehenden Mischungen von diesem mit Cl_2 und S_2Cl_2 können nach Zusatz von einigen Tropfen PCl_3 jederzeit wieder frisch destilliert werden.

Dichlordisulfan handelsüblicher Reinheit muß vor der Verwendung über Schwefel und Aktivkohle unter Rückfluß gekocht werden. Bei der Destillation i. Wasserstrahlvak. geht es bei 35°/ 18 Torr über.

Dichlortrisulfan und Dibromdisulfan werden nach den bewährten Laborvorschriften l.c.[56]) hergestellt.

II. Belichtungsversuche mit Schwefeldichlorid

1. Beschreibung der Apparaturen

a. Diskontinuierliche Reaktionsausführung mit S 81-Lampen

Eine Skizze der Belichtungsapparatur mit der dazugehörigen Gas-Reinigungs-, Meß- und Mischanlage zeigt die Abb.12. Die aus Stahlflaschen entnommenen Gase N_2, Cl_2 und HCl durchlaufen jeweils eine Sicherheitsflasche S, einen Vordruckregler V mit konz. H_2SO_4 als Sperrflüssigkeit, eine Waschflasche W mit konz. H_2SO_4 und ein Trockenrohr T mit P_2O_5 auf Bimsstein. Das durchströmende Gas wird an den Differenzmanometern D mit einer Staukapillare gemessen.

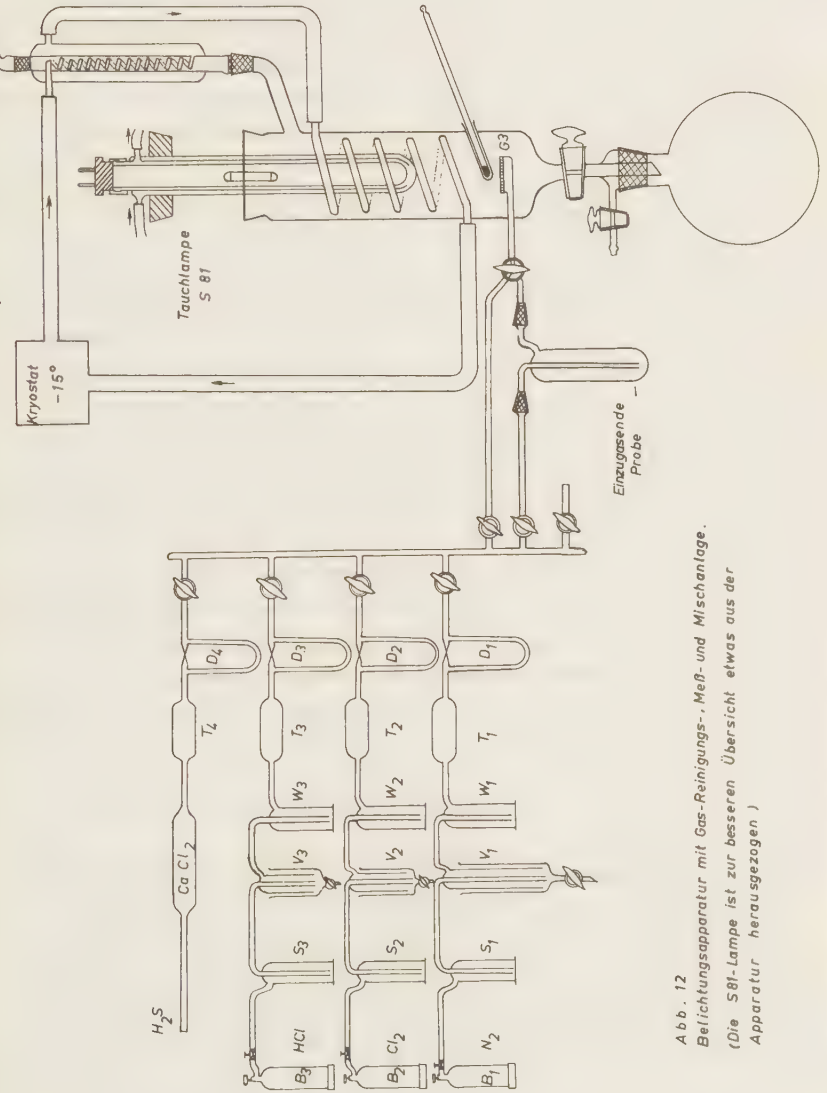


Abb. 12
Belichtungsapparatur mit Gas-Reinigungs-, Meß- und Mischanlage.
(Die S81-Lampe ist zur besseren Übersicht etwas aus der Apparatur herausgezogen)

Die Eichung der Durchflußmesser erfolgt nach dem in [58]) angegebenen Verfahren.

Die Belichtungsapparatur besteht aus einem 500 ml fassenden Gefäß *) mit Gaseinleitungsrohr mit angesetzter G 3-Glasfritte, Thermometerstutzen, Kühlschlange, seitlichem Ansatz mit aufgesetztem Rückflußkühler und einer eingesetzten Tauchlampe vom Typ S 81 mit Quarz- bzw. Glaskühler. Der Ablaßhahn trägt einen Kernschliff NS 29 mit Belüftungshahn, sodaß es möglich ist, die belichtete Probe unter Inertgas abzulassen und so die Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Der Rückflußkühler und die Kühlschlange werden mit dem auf -15° gekühlten Methanolkreislauf eines Kryostaten verbunden. Die zu belichtende Probe wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einem 1-ℓ - Dreihalskolben mit Trockenrohr und Ausgußstutzen gemischt und unter N_2 in die Apparatur eingefüllt. Bei den meisten Versuchen wird der zum Rühren verwendete Stickstoff nach Verlassen der Belichtungsapparatur durch zwei Kühlfallen bei - 78° und anschließend zur Absorption des Chlorwasserstoffs durch zwei $KOH/CaCl_2$-Absorptionstürme oder eine Waschflasche mit 5%-iger Natronlauge geleitet. Mit dieser Apparatur kann man das zu belichtende Gemisch auf 0° und tiefer kühlen, wodurch einerseits die Geschwindigkeit der SCl_2-Zersetzung (vgl.S.44) verringert und andererseits die thermische Zersetzung der Reaktionsprodukte verzögert werden kann. Außerdem reißt hierbei das zum Rühren verwendete Gas nicht so viel SCl_2 mit wie aus einem nicht gekühlten Reaktionsgemisch.

---

*) Für Versuche mit geringen Substanzmengen stehen entsprechend kleinere Apparaturen ohne innere Kühlschlange zur Verfügung, die bei eingesetzter Lampe 135 ml Flüssigkeit fassen. Die Versuchsreihe zur Bestimmung der relativen Reaktivität der Cycloalkane mußte z.B. in einer kleinen Apparatur durchgeführt werden, da nicht genügend Cycloheptan verfügbar war. Da sich das Reaktionsgemisch in einer kleinen Apparatur nicht kühlen läßt, muß man eine Reaktionstemperatur von + 12° in Kauf nehmen.

α. Cyclohexan

Belichtet man ein Gemisch von 280 g trockenem Cyclohexan und 64 g frisch destilliertem Schwefeldichlorid bei 18° in einer einfachen Apparatur ohne Kühlschlange 1.5 Stdn. mit einer S-81-Lampe mit Quarzkühler und destilliert nach dieser Zeit aus dem belichteten Gemisch das überschüssige Cyclohexan und Schwefeldichlorid bei Normaldruck ab, so erhält man einen gelben, öligen, übelriechenden Rückstand, der sich wenige Sekunden nach Abdestillieren des Lösungsmittels in exothermer Reaktion unter HCl-Abspaltung und Schwarzfärbung zersetzt. Auf der Lampe hat sich ein gelber Crackbelag gebildet, der in Cyclohexan oder Petroläther nicht-, in Schwefelkohlenstoff leichtlöslich ist.

Arbeitsweise der Photo-Sulfenchlorierung

Mit den gewonnenen Erfahrungen kommt man zu folgender Arbeitsweise: Die Belichtungsapparatur mit Kühlschlange (Abb. 12) und die übrigen Teile der Apparatur, die mit SCl_2 in Berührung kommen, werden in t r o c k e n e m Zustand (entweder frisch aus dem Trockenschrank genommen oder mit dem Heißluftfön getrocknet) zusammengefügt und mit N_2 gespült. Die eingewogenen Reaktionspartner (z.B. 70 g Schwefeldichlorid und 338 g Cyclohexan, Molverh. $SCl_2 : C_6H_{12} = 1:6$) werden in einem Dreihalskolben gemischt und unter N_2 in die Apparatur eingefüllt, wobei gleichzeitig ein N_2-Strom durch die Fritte geleitet wird. Bevor die Lampe gezündet wird, stellt man die Lampen- und Kryostatenkühlung ein und spült noch 15 Min. mit N_2. Die Kühlung wird so geregelt, daß sich im Reaktionsraum eine Temp. von 0° einstellt. Bei Versuchen mit geringem SCl_2-Gehalt kann es vorkommen, daß der Rückflußkühler durch gefrorenen Kohlenwasserstoff verstopft wird.

Nach einer Belichtungszeit von 1 - 2 Stdn. kann man am Ausgang der beiden Kühlfallen HCl nachweisen. Nach Ende der Belichtungszeit (8 Stdn.) läßt man das Gemisch in der Apparatur auf 20° auftauen und leitet für weitere 2 Stdn. N_2 ein, um den größten Teil des gelösten Chlorwasserstoffs zur Bestimmung in die

Absorptionsvorlagen zu treiben. Während dieser Zeit wird das Dewar-Gefäß von der ersten Kühlfalle entfernt. Zur Bestimmung des entwickelten Chlorwasserstoffs werden nach dem Versuch die Absorptionstürme zurückgewogen bzw. der Waschflascheninhalt in einen Maßkolben übergeführt und argentometrisch titrier Nach achtstündiger Belichtungszeit findet man 7.6 g HCl.

Das belichtete Gemisch wird in einen trockenen 1-l-Kolben abgelassen und an der Wasserstrahlpumpe unter Zwischenschaltung eines $CaCl_2$-Rohres und einer Trockeneis/Methanol-Kühlfalle bei langsam erniedrigtem Druck aus einem Wasserbad von maximal 20° in eine mit Trockeneis/Methanol gekühlte Vorlage abdestilliert. Anfangs entbindet das Gemisch noch beträchtliche Mengen Chlorwasserstoff, sodaß es sich nicht empfiehlt, schon zu Begin der Destillation eine Ölpumpe zu verwenden. Erst gegen Ende der Destillation wird Ölpumpenvakuum angelegt, wobei ein Teil des gebildeten Dichlordisulfans abdestilliert. Gegen Ende der Destillation wird das Wasserbad entfernt und mit der Handwärme weiterdestilliert. Wenn sich der Kolben durch Verdunstung nicht mehr abkühlt, beendet man die Destillation und kühlt den Destillationsrückstand s o f o r t auf Trockeneistemp. ab. Beim Abdestillieren der überschüssigen Reaktionspartner muß unbedingt darauf geachtet werden, daß gegen Ende der Destillation die Temp. im Bad nicht über 20° steigt, da sonst (vorallem bei anderen Cycloalkan-sulfensäurechloriden als dem des Cyclohexans) mit rascher Zersetzung zu rechnen ist. Der Rückstand (26 g) wird in 100 ml Petroläther gelöst und wie auf S. 70 beschrieben umgesetzt. Reinausbeute 39% bez.a. umges. SCl_2 bzw. 88 % bez.a. umges. C_6H_{12}.

ß. Cyclooctan

53 g Schwefeldichlorid und 347 g Cyclooctan (Molverh. $SCl_2 : C_6H_{12}$ = 1:6) werden in der vorstehend beschriebenen Apparatur 6 Stdn. bei 0° belichtet. Schon nach 2 Stdn. wird auf der Lampe ein dichter Crackbelag sichtbar. Aus dem bel. Reaktionsgemisch wird das SCl_2 i.Wasserstrahlvak., das C_8H_{16} i. Ölpumpenvak. in Trockeneis-gekühlte Vorlagen abdestilliert, wobei mit dem C_8H_{16} auch der größte Teil des entstandenen S_2Cl_2

übergeht. Das C_8H_{16} darf wegen der Zersetzung des Sulfensäurechlorids nicht vollständig abdestilliert werden. Vielmehr muß man das Cyclooctan-sulfensäurechlorid in Cyclooctanlösung zu den weiteren Reaktionen, z.B. zur Umsetzung mit KCN, einsetzen. Man erhält dann 8 g Cyclooctylrhodanid vom $Kp_{0.001}$ 71-78°, das, wie das Gaschromatogramm zeigt, durch etwas Cyclooctylchlorid verunreinigt ist. Reinausbeute 24% bez.a.umges. SCl_2, 38% bez.a.umges. C_8H_{16}.

8. Cyclododecan

205 g Cyclododecan werden in 490 g Schwefeldichlorid gelöst und 6 Stdn. bei 15° in der vorstehend beschriebenen Apparatur belichtet. Das belichtete Gemisch wird unter Zugabe von 100 ml Dioxan als Schlepper an der Wasserstrahlpumpe vom SCl_2 befreit und der verbleibende Rückstand in Petroläther-Lösung mit KCN umgesetzt. Nach Abdestillation des überschüssigen Cyclododecans i.Wasserstrahlvak. hinterbleibt ein braunes, nach Cycloalkylrhodanid riechendes Öl, das sich jedoch beim Versuch der Destillation i.Hochvak.(180°, 10^{-3} Torr) zersetzt.

b. Kontinuierliche Reaktionsausführung mit S 81-Lampen

Die Apparatur Abb. 13 besteht aus einem 1-ℓ-Dreihalskolben (E), in den die gemischten Reaktionspartner eingefüllt und unter N_2 in den Tropftrichter (3) mit Kühlmantel gedrückt werden. Aus diesem wird das Belichtungsgefäß (1) gefüllt. Eine Stde. nach Einschalten der Lampe beginnt man, das belichtete Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/Min. in den auf + 40° geheizten, geneigten Kühler (A) abzulassen, in dem die nicht umgesetzten Reaktionspartner i.Wasserstrahl- oder Ölpumpenvak. abdestillieren, während das Reaktionsprodukt in die auf -78° gekühlte Vorlage (B) fließt. In der gleichen Geschwindigkeit (2 ml/Min.) läßt man frisches Gemisch aus (3) zutropfen. Das abdestillierte Gemisch aus Schwefelchlorid und Kohlenwasserstoff kondensiert im Kühler (C) (-40°) und fließt dann durch den eigens für diese Anlage konstruierten

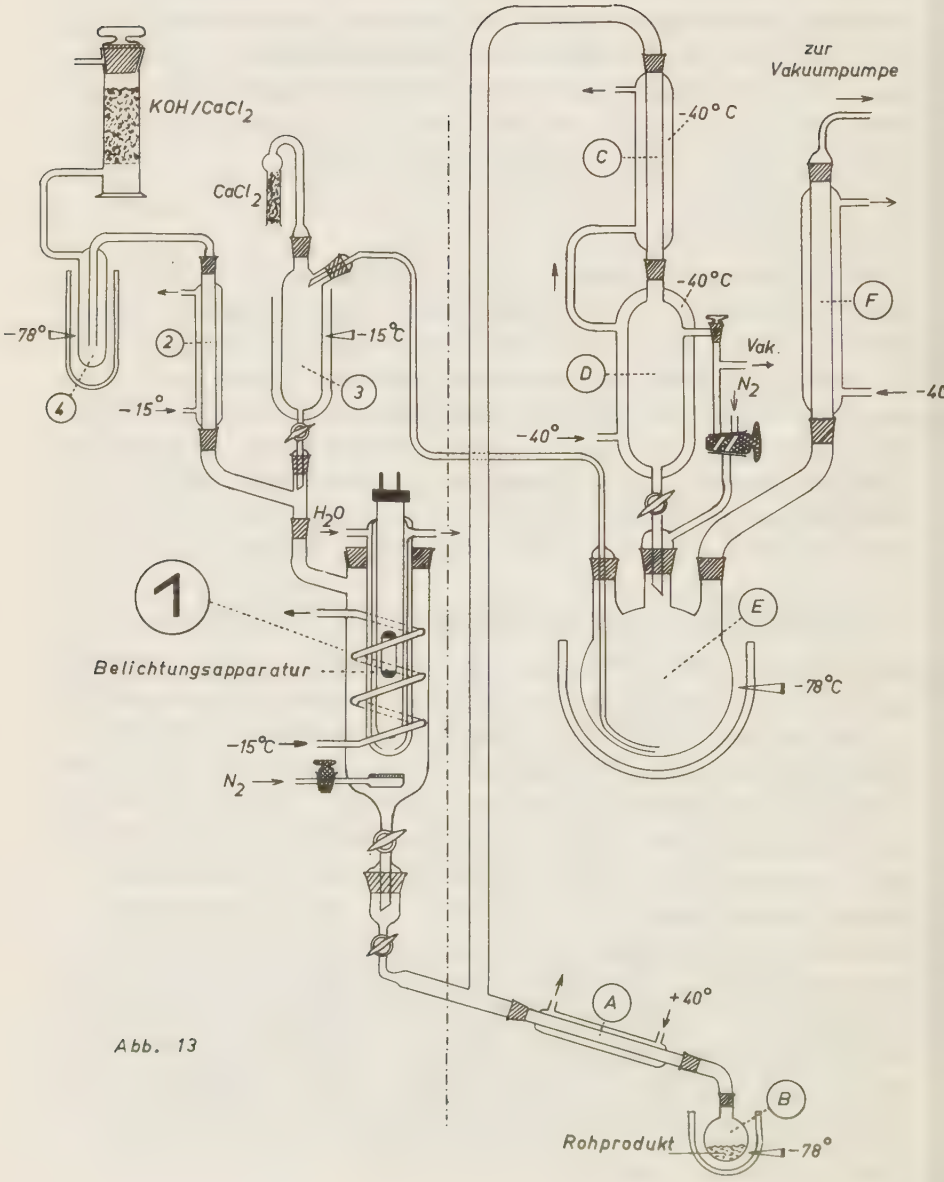

KOH/CaCl2
CaCl2
-78°
-15°
-15°C
-40° C
-40°C
-40°
zur
Vakuumpumpe
Vak.
N2
H2O
Belichtungsapparatur
-15°C
N2
+40°
-78°C
Rohprodukt
-78°
1
2
3
4
A
B
C
D
E
F

Abb. 13

Anschütz-Thiele-Vorstoß (D) mit Kühlmantel (-40°) in den als Vorlage dienenden Dreihalskolben (E), der auf -78° gekühlt wird. Die Öl-bzw. Wasserstrahlpumpe ist über den auf -40° gekühlten Rückflußkühler (F), eine Kühlfalle und einen Trockenturm an die Apparatur angeschlossen. Das belichtete Gemisch wird mit 3 Nl/Stde. trockenem N_2 gerührt. Der Stickstoff verläßt die Apparatur durch den Rückflußkühler (2) (- 15°), die Kühlfalle (4) (- 78°) und zwei Absorptionstürme mit $KOH/CaCl_2$ zur Absorption des entstandenen Chlorwasserstoffs. Jedesmal, wenn sich die Vorlage (E) gefüllt hat, wird das Kondensat nach Schließen des Anschütz-Thiele-Vorstoßes (D) aufgetaut und mit Stickstoff in den Tropftrichter 3 (- 20°) gedrückt, aus dem es wieder in die Apparatur (1) tropft.

α. Cyclohexan-sulfensäurechlorid : 285 g Schwefeldichlorid und 826 g Cyclohexan werden in die vorstehend beschriebene Apparatur eingesetzt. Nach 24 Stdn. kontinuierlichem Betrieb werden 105 g rohes Reaktionsprodukt erhalten, die durch Destillation in der Utzinger-Apparatur bei 40°/ 0.01 Torr gereinigt werden. Man erhält 65 g Cyclohexan-Sulfensäurechlorid. Ausbeute 45 % bez.a.umges. SCl_2, bzw. 80% bez.a.umges. C_6H_{12}. Die Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors ergibt :

$C_6H_{11}SCl$ (150.7) Ber. Cl 23.53 Gef. Cl 23.85

Einw. 605.18 mg Verbr. 40.70 ml 0.1 n $AgNO_3$

ß. Cyclooctan-sulfensäurechlorid : 792 g Schwefeldichlorid und 795 g Cyclooctan in 250 g Tetrachlormethan werden 12 Stdn. in der Kreislaufapparatur belichtet. Nach Ablauf der ersten Stde. scheidet sich auf dem Lampenkühler ein dichter Crackbelag ab, der nach jeweils zwei Stdn. mit einem mit CS_2 benetzten Lappen entfernt werden muß. Im Unterschied zum ersten Versuch mit Cyclohexan werden der Kühler C und der Vorstoß D nur auf -8° gekühlt, da anderenfalls das Cyclooctan gefriert und den Kühler verstopft. Das Reaktionsprodukt wird von dem enthaltenen C_8H_{16} und S_2Cl_2 zum Teil befreit und sofort mit einem Überschuß

KCN umgesetzt. Die anschließende Destillation ergibt 30 g Cyclooctylrhodanid vom $Kp_{0.001}$ 78°, das allerdings durch ca. 3% Cyclooctylchlorid verunreinigt ist, von dem es sich durch Destillation nur schwer abtrennen läßt. Ausbeute an Rhodanid 33% bez.a.umges. SCl_2 bzw. ca. 50% bez.a.umges. C_8H_{16}. Analyse vergl. S. 72 .

χ. Isomere n-Heptan-sulfensäurechloride : 204 g Schwefeldichlorid und 800 g n-Heptan werden in der vorstehend beschriebenen Kreislaufapparatur 12 Stdn. bei 0° belichtet. Man erhält 59 g Rohprodukt, aus dem man nach Umsetzung mit KCN 26.5 g der isomeren Heptylrhodanide vom $Kp_{0.2}$ 58° erhalten kann. Ausbeute an Rhodanid 36 % bez.a.umges. SCl_2 bzw. 37 % bez. a.umges. n-Heptan.

$C_8H_{15}NS$ Ber. C 61.09 H 9.61 N 8.91 S 20.39
Gef. C 61.45 H 9.37 N 9.36 S 19.70

Einw. 4.817 mg Gef. 10.845 mg CO_2 4.030 mg H_2O
Einw. 3.064 mg Gef. 0.267 ml N_2 26°/715 Torr
Einw. 9.944 mg Gef. 14.270 mg $BaSO_4$

c. Belichtungsapparatur mit Leuchtstofflampen

Die Apparatur Abb. 14 besteht aus einem senkrecht stehenden Rohr (A) mit einem 1.3 ℓ fassenden Doppelmantel aus Duran^R-Glas von 1 m Länge, 65 mm äußerem und 45 mm innerem Durchmesser, in das eine Leuchtstoffröhre koaxial eingespannt werden kann. Das Rohr trägt einen seitlichen Ansatz mit aufgesetztem Intensiv-Rückflußkühler (C), ein bis auf den Boden des Doppelmantels reichendes Gaseinleitungsrohr für N_2, zwei seitliche Ansätze am Kopf und am Boden des Rohres, die über einen Intensivkühler (B) miteinander verbunden sind, und einen Ablaßhahn (D). Die beiden Kühler (B) und (C) werden mit dem auf -15° gekühlten Methanol-

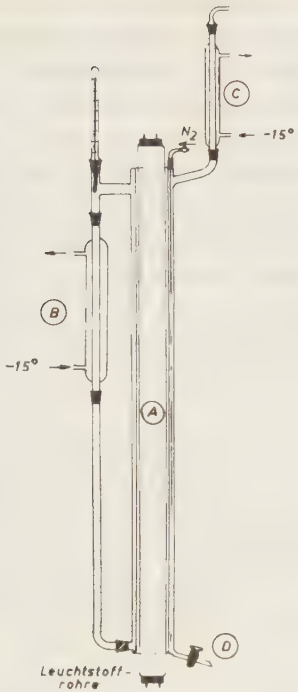


Abb. 14

kreislauf eines Kryostaten verbunden. Da die Flüssigkeit in (B) abgekühlt wird und absinkt, bildet sich ein Kreislauf nach dem Thermosyphonprinzip aus, wodurch eine rasche Umwälzung des Reaktionsgemisches erzielt wird. Zusätzlich bewirken die durch die Kapillare eingeleiteten Stickstoffblasen eine gute Durchmischung der Reaktionslösung. Das Thermometer am Eingang des Kühlers B zeigt eine Temp. von +10° an. In den ca. 3 mm breiten Zwischenraum zwischen der Lampe und dem Rohr leitet man von oben nach unten einen schwachen Preßluftstrom, der einerseits die Leuchtstoffröhre auf konstanter Temp. hält und andererseits verhindert, daß Luftfeuchtigkeit an der inneren Wand des Rohres kondensiert und die Lichtdurchlässigkeit mindert. Der Stickstoff verläßt das Reaktionsgefäß zusammen mit dem entstandenen Chlorwasserstoff durch den Kühler (C), zwei nachgeschaltete Kühlfallen in Trockeneis/Methanol und eine Waschflasche mit 5%iger NaOH. Etwa eine Stde. vor Ausschalten der Lampe kann man die Kryostaten-Kühlung abstellen; dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf 25° und entbindet einen großen Teil des in ihm gelösten Chlorwasserstoffs. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie auf S. 60 beschrieben.

Zu Beginn der Versuche mit Leuchtstofflampen war eine Apparatur verwendet worden, bei der eine Leuchtstofflampe in ein einfaches, an den Enden durch zwei Gummistopfen abgeschlossenes Rohr eingespannt worden war. Die neue Apparatur hat gegenüber dieser provisorischen wesentliche Vorteile : erstens ist das Reaktionsvolumen nicht so unhandlich groß (1.3 ℓ gegenüber 2.6 ℓ), zweitens kommt die Reaktionslösung nicht mit Gummistopfen oder mit der Lampenoberfläche in Berührung und drittens kann die Lampe jetzt ihre normale Betriebstemperatur von ca. 80° einhalten, bei der sie ihre volle Lichtleistung abgibt. Die Helligkeit der Leuchtstofflampen geht bei tieferer Temperatur merklich zurück.

α. Cyclohexan-sulfensäurechlorid : In die auf der vorigen Seite beschriebene Apparatur werden 201 g Schwefeldichlorid mit 960 g Cyclohexan zur Reaktion eingesetzt und 12 Stdn. mit einer Leuchtstofflampe PHILIPS TL 40/05 belichtet. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 90 g Rohprodukt, das dem Cl- und S-Gehalt nach 80 g Cyclohexan-sulfensäurechlorid enthält.

$C_6H_{11}SCl$ Ber. Cl 23.53 Gef. Cl ø 26.7 ≙ 11% S_2Cl_2
Ber. S 21.28 Gef. S 24.5 ≙ 12% S_2Cl_2
Einw. 37.75 mg Verbr. 5.76 ml 0.1 n NaOH (S-Best.)
Einw.411.2 mg Verbr. 31.16 ml 0.1 n $AgNO_3$
Einw.408.9 mg Verbr. 30.56 ml 0.1 n $AgNO_3$

Rohausbeute : 60% bez.a.umges. SCl_2 bzw. 95% bez.a.umges.C_6H_{12}

Nach Aufarbeitung zum Rhodanid erhält man 48 g Cyclohexylrhodanid (Analyse s.S. 72) in einer Ausbeute von 43% bez.a.umges. SCl_2 bzw. 68% bez.a.umges. C_6H_{12}.

ß. Cyclooctan-sulfensäurechlorid : 195 g Schwefeldichlorid und 1023 g Cyclooctan werden bei 10° 8 Stdn. mit einer TL 40/05-Lampe belichtet, wobei sich das Gemisch nach 2 Stdn. bereits stark trübt. Deshalb muß der Versuch vorzeitig abgebrochen werden. Man erhält nach der Aufarbeitung 61.3 g Cyclooctylrhodanid (Analyse s.S. 72) vom $Kp_{0.001}$ 76-78°. Reinausbeute 35% bez.a.umges. SCl_2 bzw. 78% bez.a.umges.C_8H_{16}.

Die störende Trübung bei der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclooctan mit Leuchtstofflampen kann man vermeiden, indem man das Cyclooctan mit der gleichen Molmenge Tetrachlormethan verdünnt. Dadurch geht der Umsatz allerdings auf 1/3 zurück.

2. Identifizierung der Reaktionsprodukte

a. Identifizierung durch Umsetzung mit Dimethylamin

α. Reaktionsprodukte des Cyclohexans

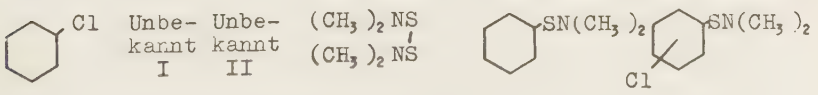
In einem 1-ℓ-Dreihalskolben werden 36 g Dimethylamin in 300 ml trockenem Äther unter Rühren und Kühlen auf -30°mit einer gekühlten Lösung von 58 g rohem Reaktionsprodukt in 200 ml Äther versetzt. Die heftige Reaktion verläuft unter Nebelbildung und Ausfall von Dimethylammonium-chlorid. Nach Abnutschen vom Hydrochlorid und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein penetrant stinkendes Öl, das durch Destillation i.Vak. über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne in drei Fraktionen getrennt wird:

I.	$Kp_{0.8}$	23-38°	wenig Vorlauf, farblos
II.	$Kp_{0.8}$	38-42°	farblose, stinkende Flüssigkeit
III.	$Kp_{0.8}$	75-80°	gelbe Flüssigkeit, beginnende Zersetzung im Destillationskolben

Löst man eine Probe der II.Fraktion in CCl_4 und leitet HCl ein, so färbt sie sich unter Ausfall von Dimethylammonium-chlorid gelb und es entsteht wieder Cyclohexan-sulfensäure-chlorid:

$$C_6H_{11}SN(CH_3)_2 + 2\ HCl \longrightarrow C_6H_{11}SCl + [(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}H_2]\ \overset{\ominus}{Cl}$$

Das Gaschromatogramm der II. Fraktion zeigt 6 Peaks, von denen 4 durch Vergleichssubstanzen zugeordnet werden können:



r =	1.00	1.9	3.0	3.34	4.0	5.6

r = Gaschromatographische Retentionen bezogen auf $C_6H_{11}Cl$ = 1.00
Silikon-Kolonne, 130°, 17 psi, H_2.

Die II. Fraktion siedet bei 190° unter Normaldruck, wobei sie sich rasch zersetzt.

Die III. Fraktion der Umsetzung von rohem Reaktionsprodukt mit Dimethylamin wird nochmals fraktioniert und ergibt ein schwach gelbliches Destillat ($Kp_{0.04}$ 61-66°, n_D^{20} 1.5349), dessen Geruch dem der II. Fraktion ähnelt, entsprechend dem geringeren Dampfdruck jedoch nicht mehr so intensiv ist. Löst man eine Probe dieser Fraktion in Petroläther und leitet HCl ein, so ist ebenfalls starke Gelbfärbung und Ausfall von Hydrochlorid zu beobachten, demzufolge diese Fraktion offenbar auch eine X-S-N$(CH_3)_2$ - Gruppierung enthält. Die jodometrische Titration (vgl. S. 103) ergibt Übereinstimmung mit den für Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan = $C_6H_{11}SSN(CH_3)_2$ berechneten Werten:

Einwaage mg	Verbrauch ml 0.01 n $S_2O_2^{--}$	Gefunden mg	Berechnet mg
58.4	30.95	59.1	58.4
56.6	29.40	56.2	56.6

Ebenso stimmt die Elementaranalyse mit den berechneten Werten überein:

$C_8H_{17}NS_2$ (191.4) Ber. C 50.21 H 8.95 N 7.32 S 33.51
Gef. C 50.28 H 8.85 N 7.88 S 33.38
Molgew. Gef. 182
Einw. 4.682 mg Gef. 8.630 mg CO_2 3.700 mg H_2O
Einw. 3.149 mg Gef. 0.233 ml N_2 30°/ 718 Torr
Einw.10.145 mg Gef. 25.010 mg $BaSO_4$

Die IR- und UV-Spektren der Substanz zeigen weitgehende Übereinstimmung mit denen einer auf anderem Wege gewonnenen Vergleichssubstanz.

Setzt man eine Probe des rohen Reaktionsproduktes der Photo-Sulfenchlorierung mit Morpholin um, so kann man daraus Di-morpholino-disulfan isolieren, das aus dem im Rohprodukt enthaltenen S_2Cl_2 entstanden ist : F 124°(Lit.F 123°)

$C_8H_{16}N_2O_2S_2$ (236.4) Ber. C 40.65 H 6.82 N 11.85 O 13.54 S 27.13
Gef. C 40.97 H 6.67 N 12.05 O 14.00 S 27.06
Molgew. Gef. 233
Einw. 5.267 mg Gef. 7.905 mg CO_2 3.140 mg H_2O
Einw. 2.904 mg Gef. 0.319 ml N_2 26°/723 Torr
Einw. 4.447 mg Verbr. 1.975 mg Jod
Einw. 9.937 mg Gef. 19.580 mg $BaSO_4$

b. Analytische Untersuchungen

Wegen der extrem leichten Zersetzlichkeit müssen die Reaktionsprodukte der Photo-Sulfenchlorierung sofort nach dem Auftauen analysiert werden. Zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte können daher nur die im eigenen Laboratorium bestimmbaren S- und Cl-Gehalte angegeben werden. Als praktisch erwies sich die rasch durchführbare maßanalytische Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors.

Außer den Ergebnissen der Umsetzung weist vorallem die Bestimmung des Schwefelgebundenen bzw. hydrolysierbaren Chlors (vgl. Kap. Analytik) darauf hin, daß das Reaktionsprodukt wesentliche Mengen Dichlordisulfan enthält. Man findet bei den Reaktionsprodukten von Cyclopentan und Cyclohexan in der Regel einen höheren S- und Cl-Gehalt, als er für das reine Cycloalkan-sulfensäurechlorid zu erwarten wäre:

	Ber. Cl	Gef.Cl	Ber.S	Gef.S	≙ %S_2Cl_2 im Rohprod.
C_5H_9SCl	25.95	32	-	-	19
$C_6H_{11}SCl$	23.53	26.7	21.28	24.4	12

Einw. 37.75 mg Verbr. 5.76 ml 0.1 n NaOH
Einw.340.68 mg Verbr.30.59 ml 0.1 n $AgNO_3$
Einw.411.2 mg Verbr.31.16 ml 0.1 n $AgNO_3$
Da der Anteil an C_5- bzw. C_6-Cycloalkan-sulfensäurechlorid und S_2Cl_2 im Rohprodukt überwiegt, kann man durch Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors die ungefähre Zusammensetzung bestimmen und den so berechneten Gehalt an Cycloalkan-sulfensäurechlorid als Rohausbeute mit dem umgesetzten Schwefeldichlorid bzw. Cycloalkan in Beziehung setzen.
Die Rohprodukte der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclooctan enthalten stets noch überschüssigen Kohlenwasserstoff:
$C_8H_{15}SCl$ Ber. Cl 19.84 Gef. Cl 5.2 ≙ 73% C_8H_{16} im Rohprod.
Einw. 1.197 g Verbr. 17.56 ml 0.1 n $AgNO_3$

c. Versuch zur Herstellung von einheitlichem Cyclohexan-sulfensäurechlorid d.Chlorierung v.rohem Reaktionsprodukt

30 g Rohprodukt der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan in 200 ml CCl_4 werden unter Zusatz von 10 g Schwefeldichlorid

als Katalysator *) bei - 30° mit 13.2 g Chlor in 80 ml CCl_4 versetzt, wobei zunächst eine Vertiefung der Orangefärbung festzustellen ist. Dann fallen hellgelbe Krystalle aus, die nach Zugabe der gesamten Chlorlösung das Gemisch zu einem steifen Brei werden lassen. Bei den Krystallen handelt es sich um Cyclohexyl-schwefel-trichlorid (vgl. [59]). Alkyl-schwefeltrichloride sind in Analogie zum farblosen SCl_4 nur bei tiefen Temp. beständig.
Das entstandene SCl_2 und das Lösungsmittel werden i.Wasserstrahlvak. abgesaugt und der Rückstand i.Hochvak. bei Raumtemp. evakuiert. Es bleiben 27 g Substanz zurück, die wie üblich mit Dimethylamin umgesetzt und destilliert werden. Die gaschromatographische Untersuchung des Destillates ergibt, daß das S_2Cl_2 nicht vollständig durch Chlorierung entfernt wurde. Stattdessen trat eine unerwünschte Chlorierung des Cyclohexansulfensäurechlorids ein: das Destillat enthält nur noch 10 % Cyclohexan-sulfensäure-dimethylamid neben 46 % x-Chlorcyclohexan-sulfensäure-dimethylamid und 29 % Bis-dimethylaminodisulfan.

d. Identifizierung durch Umsetzung mit Kaliumcyanid

Die Identifizierung eines Cycloalkan-sulfensäurechlorids durch Umsetzung mit KCN wird nachstehend am Beispiel des Cyclohexansulfensäurechlorids beschrieben.
Cyclohexylrhodanid : Man tropft eine Lösung des rohen Reaktionsproduktes in Petroläther in eine Dispersion von überschüssigem (ca. 250%) feindispersem Kaliumcyanid in Petroläther/Äthanol, die in einem Dreihalskolben kräftig gerührt wird. Die an der Erwärmung und Braunfärbung zu erkennende Reaktion springt vielfach nicht an, bevor man dem KCN nicht einige Tropfen Wasser zugegeben hat. Nach Ende der Reaktion rührt man noch eine Stde. unter Zugabe von einigen ml Wasser, nutscht vom Salz und Polyrhodan ab, und entfernt das Lösungs-

*) S_2Cl_2 und Cl_2 bilden ein metastabiles Gemisch, das erst durch Zugabe von Katalysatoren($FeCl_3$, SCl_2) in SCl_2 übergeht. SCl_2 wirkt hier autokatalytisch.

mittel aus dem Filtrat. Die Destillation i.Ölpumpenvak. gibt einen Cyclohexylchlorid-haltigen Vorlauf, dann geht das Cyclohexylrhodanid konstant bei 58°/ 0.08 Torr über. Reaktionsprodukte aus Versuchen mit langen Belichtungszeiten, die neben Sulfensäurechlorid noch Disulfid enthalten, werden in analoger Weise aufgearbeitet, nur unterwirft man den Destillationsrückstand der Cyclohexylrhodanid-Destillation anschliessend noch einer Destillation i.Hochvak., wobei das gebildete Dicyclohexyldisulfid bei 130°/ 10^{-3} Torr übergeht. Auch das Dicyclohexyldisulfid wird mittels Vergleichssubstanz gaschromatographisch identifiziert:

	IR-Spektrum	n_D^{20}	GLC-Retention $r_{C_6H_{11}Cl}$
Cyclohexylrhodanid aus Photo-Sulfenchlorierung	-SCN Bande bei 2160 cm^{-1}, kein -NCS	1.5052	7.0
Cyclohexylrhodanid von Aldrich Chem.	Neben -SCN erheblicher -NCS - Gehalt, IR-Bande bei 2050 cm^{-1}	1.5065	7.0
Dicyclohexyldisulfid aus Photo-Sulfenchlorierung	---	1.5460	24
Dicyclohexyldisulfid Vergl.substanz	---	1.5463	24

Analog werden Cyclopentyl-, Cycloheptyl- und Cyclooctylrhodanid erhalten, von denen die beiden letzteren bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden sind. Sie werden ebenso wie das Cyclohexylrhodanid durch die Elementaranalysen und die Molekulargewichte charakterisiert (vgl. Tabelle auf der folgenden Seite) :

	Kp	n_D^{20}	Molgew.	C	H	N	S
C_5H_9SCN	$Kp_{2,4}$ 106	1.5023	Ber.127	56.65	7.13	11.01	25.21
Lit.[57]	$Kp_{1,7}$ 96	---	Gef.131	57.08	7.01	10.96	25.05
Einw. 4.358 mg	Gef. 9.115 mg CO_2	2.726 mg H_2O					
Einw. 3.191 mg	Gef. 0.329 ml N_2	31°/720 Torr					
Einw. 9.559 mg	Gef.17.377 mg $BaSO_4$						
$C_6H_{11}SCN$	Kp 58	1.5032	Ber.141	59.53	7.85	9.92	22.70
Lit.[57]	Kp_{10} 103	---	Gef.139	58.66	7.86	9.84	22.39
Einw. 4.442 mg	Gef. 9.550 mg CO_2	3.120 mg H_2O					
Einw. 3.426 mg	Gef. 0.317 ml N_2	31°/720 Torr					
Einw. 9.552 mg	Gef.14.880 mg $BaSO_4$						
$C_7H_{13}SCN$	$Kp_{0,007}$ 58	1.5168	Ber.155	61.88	8.44	9.02	20.65
			Gef.161	62.20	8.17	9.00	20.08
Einw. 4.546 mg	Gef. 10.125 mg CO_2	3.319 mg H_2O					
Einw. 3.265 mg	Gef. 0.276 ml N_2	31°/720 Torr					
Einw.10.521 mg	Gef. 15.383 mg $BaSO_4$						
$C_8H_{15}SCN$	$Kp_{0,001}$ 71	1.5178	Ber.169	63.85	8.93	8.27	18.94
			Gef.167	63.01	8.73	8.20	18.29
Einw. 4.909 mg	Gef.11.330 mg CO_2	3.830 mg H_2O					
Einw. 3.541 mg	Gef. 0.273 ml N_2	31°/720 Torr					
Einw. 9.535 mg	Gef.12.430 mg $BaSO_4$						

Im folgenden seien noch die auf Cyclohexylchlorid als Bezugssubstanz bezogenen GLC-Retentionen der Cycloalkylrhodanide mitgeteilt:

	Kolonne	Temp. °C	Druck psi	$r_{C_6H_{11}Cl}$
C_5H_9SCN	Sil 6'	160	20	4.35
$C_6H_{11}SCN$	Sil 6'	160	20	7.0
$C_7H_{13}SCN$	Sil 6'	160	40	15.1
$C_8H_{15}SCN$	Sil 6'	160	40	33

Mit zunehmender Größe des Cycloalkylrestes wird es immer schwieriger, das Cycloalkylrhodanid vom begleitenden Cycloalkylchlorid destillativ zu trennen, da die Siedepunkte mit zunehmendem Molgewicht weniger durch die Polaritätsunter-

schiede der -SCN und -Cl - Gruppe als durch den Cycloalkylrest bestimmt werden. In einigen Fällen hat es sich bewährt, die unterschiedliche Löslichkeit von Cycloalkylchlorid und Cycloalkylrhodanid in Petroläther einerseits und 90% Methanol + 10% Wasser andererseits zur Trennung heranzuziehen, wobei in der methanolischen Phase nur Rhodanid gefunden wird.

e. Identifizierung durch Reduktion von rohem Reaktionsprodukt

Cyclohexylmercaptan: 7.5 g rohes Reaktionsprodukt der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan in 150 ml Äther werden unter Rühren zu einer frisch bereiteten Lösung von 0,1 Mol Lithium-aluminium-hydrid in 150 ml Äther getropft. Beim Eintropfen der zu reduzierenden Substanz setzt jedesmal eine heftige Reaktion unter Entwicklung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff ein. Nach Zugabe der gesamten zu reduzierenden Probe wird noch 10 Min. am Rückfluß gekocht, abgekühlt, überschüssiges $LiAlH_4$ vorsichtig mit H_2O zersetzt und das ausgeschiedene $Al(OH)_3$ in 5 n H_2SO_4 gelöst. Der nach Abtrennen des Äthers verbleibende Rückstand wird noch zweimal mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der ätherischen Phasen über Na_2SO_4 zieht man den Äther ab und erhält 4.4 g Cyclohexylmercaptan vom Kp_{18} 51° (Lit. Kp_{100} 88°), n_D^{20} 1.4940 (Lit.[64]) n_D^{20} 1.4910) in 56%iger Ausbeute. Das Mercaptan wird identifiziert durch sein Kernresonanzspektrum (τ = 6.43 (SH), 7.30 ($\rangle$CH), 8.64-8.76 ($\rangle CH_2$)) und als 2,4-Dinitrophenyl-cyclohexyl-sulfid F: 143° (Lit.[61]) F: 145°).

Cyclooctylmercaptan: 26 g (0.14 Mol) Cyclooctan-sulfensäure-chlorid (rohes Reaktionsprodukt) in 86 g Cyclooctan werden unter Rühren zu 0.3 Mol Lithium-aluminium-hydrid in 360 ml Äther getropft. Bei jedem Zutropfen setzt eine heftige Reaktion ein. Nach der Aufarbeitung (wie oben beschrieben) wird die ätherische Phase unter N_2 erschöpfend mit 10%iger Natronlauge extrahiert. Die Mercaptidlösung wird mit Äther überschichtet und unter Eiskühlung mit 5 n H_2SO_4 angesäuert. Nach Abdestillieren des Äthers wird das Mercaptan i.Hochvak. über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Man erhält 6 g Cyclooctylmercaptan vom $Kp_{0.01}$ 56°, n_D^{20} 1.5177, das durch seine Analyse,

durch sein Molekulargewicht, durch sein IR- und Kernresonanzspektrum (τ = 6.94 (SH), 8.43 - sehr breit (> CH_2) und als 2,4-Dinitrophenylderivat identifiziert wird:

$C_8H_{16}S$ (144.3)
Ber. C 66.60 H 11.18 S 22.22
Gef. C 67.08 H 10.48 S 21.15
Molgew. Gef. 141
Einw. 4.109mg Gef. 10.100 mg CO_2 3.850 mg H_2O
Einw. 19.25 mg Verbr. 12.70 ml 0.02 n NaOH

2,4-Dinitrophenyl-cyclooctyl-sulfid F 123°

$C_{14}H_{18}N_2O_4S$
Ber. C 54.18 H 5.84 N 9.03 O 20.62 S 10.33
Gef. C 54.38 H 5.98 N 9.08 O ----- S 10.10
Einw. 4.457 mg Gef. 8.880 mg CO_2 2.380 mg H_2O
Einw. 2.984 mg Gef. 0.249 ml N_2 26°/724 Torr
Einw.10.017 mg Gef. 7.370 mg $BaSO_4$

Weitere Reduktionen von Sulfensäurechloriden zu Mercaptanen vgl. S. 96.

3. Quantitative Untersuchung des Reaktionsablaufes

Zur Ausbeutebestimmung bei der quantitativen Untersuchung des Reaktionsablaufes am Beispiel der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan dient die auf S. 70 beschriebene Umsetzung zu Cyclohexylrhodanid. Die folgenden Tabellen geben die Ergebnisse der so durchgeführten Versuche an:

a. Versuchsreihe zur Bestimmung der optimalen Belichtungszeit

70 g (0.68 Mol) Schwefeldichlorid und 338 g (4.08 Mol) Cyclohexan (Molverhältnis SCl_2 : C_6H_{12} = 1 : 6) werden bei - 1° in der auf S. 56 beschriebenen Apparatur mit einer S 81 - Lampe mit Glaskühler belichtet.

Vgl. Tabelle auf der folgenden Seite.

Bel.-zeit Stdn.	HCl g	C_6H_{11}-SCN g	$C_6H_{11}S$ | $C_6H_{11}S$ g	Rhodanid-Reinausbeute % bez.a. SCl_2	bez.a. umges. C_6H_{12}	Mol-verh. HCl/SCl_2
2	2.0	ca.4	0.0	34	61	< 0.54
4	4.1	7.9	0.0	30	66	0.59
6	5.7	12.4	0.0	32	85	0.59
8	7.6	16.8	ca.0.9	39	87	0.66
12	10.2	26.7	ca.1.5	47	84	0.70
16	13.9	34.2	2.5	51	87	0.82
24	19.3	39.6	4.0	45	65	0.86
32	24.0	35.2	9.2	38	53	1.01
(48 *)	36.5	0.4	35	0	0	1.37)

*) 48-Stunden-Versuch extrapoliert mit anderer Apparatur

b. Versuchsreihe zur Ermittlung des optimalen Mischungsverhältnisses

Cyclohexan und Schwefeldichlorid werden in wechselnden Molverhältnissen bei konstantem Reaktionsvolumen, konstanter Temperatur (-1°) und unter Benutzung derselben S 81-Lampe mit Glaskühler jeweils 6 Stdn. belichtet :

Mol-verh. $SCl_2 : C_6H_{12}$	SCl_2 g	C_6H_{12} g	HCl g	C_6H_{11}-SCN g	Rhodanid-Reinausbeute in % bez.a. SCl_2	bez.a. umges. C_6H_{12}
1: 1	242	197	8.5	11.2	24	47
1: 4	93	302	6	13	26	80
1: 6	70	338	5.7	12.4	32	85
1:12	37	352	4.5	9.1	34	56
1:24	19	365	4.2	8.8	31	48

c. Einfluß des Lampenkühlers auf den Umsatz

70 g Schwefeldichlorid und 338 g Cyclohexan werden unter konstanten Bedingungen in einem Versuch mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler, im anderen Versuch mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler belichtet:

Lampen-kühler	Mol-verh. $SCl_2 : C_6H_{12}$	HCl g	$C_6H_{11}SCN$ g	Rhodanid-Reinausbeute in % bez.a. umges. SCl_2	bez.a. umges. C_6H_{12}
Glas	1 : 6	5.7	12.4	32	85
Quarz	1 : 6	9.8	16.4	30	82

d. Bestimmung des wirksamen Spektralbereiches

196 g Schwefeldichlorid und 960 g Cyclohexan (Molverh. $SCl_2 : C_6H_{12} = 1 : 6$) werden unter konstanten Bedingungen in der auf S. 64 beschriebenen Apparatur je 12 Stunden mit verschiedenen Leuchtstofflampen belichtet :

Lampe	Emission von bis nm	$\lambda_{max.}$ nm	HCl g	C_6H_{11}-SCN g	Rhodanid-Reinausbeute in % bez.a. umges. SCl_2	bez.a. umges. C_6H_{12}
TL40/05	300-500	365	20.1	54.6	43	68
TL40/08	300-420	352	18.7	47.6	47	71
TL40/18	300-600	428	14.5	38.3	38	54
TL40/17	460-640	524	3.6	10.1	~15*)	~40*)
TL40/15	580-720	655	1.1	3.3	--*)	--*)

*) Wegen des geringem Umsatzes läßt sich die Ausbeute in diesen Fällen nicht exakt bestimmen.

4. Bestimmung der relativen Reaktivität der Cycloalkane in der Photo-Sulfenchlorierung

a. Einzelversuche mit Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan und Cyclooctan

In einer kleinen, 150 ml fassenden Belichtungsapparatur (ohne Kühlschlange) werden jeweils 150 ml eines Gemisches von

Cycloalkan und Schwefeldichlorid im Molverhältnis 4 : 1 bei 10 bis 12° mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler 4 Stdn. belichtet. Da die auf diese Weise bestimmbaren Ausbeuten sehr starken Fehlern unterworfen sind und bis zu 15 % (absolut) vom Mittelwert abweichen, sind mit jedem Kohlenwasserstoff mindestens 4 Versuche durchgeführt worden, um zu vergleichbaren Werten zu gelangen. Die so erhaltenen Mittelwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

Cycloalkan RH	RH g	SCl_2 g	HCl g	Rohausbeute bez.a. umges. SCl_2	Rohausbeute bez.a. umges. RH	Reinausbeute bez.a. umges. SCl_2	Reinausbeute bez.a. umges. RH
Cyclopentan	97	35	4.4	57	87	33	55
Cyclohexan	102	31	4.2	55	91	34	58
Cycloheptan	106	28	4.4	49	93	31	56
Cyclooctan*)	110	49	4.2	30	87	24	38

*) Bei Cyclooctan tritt schon nach 1 Stde. ein dichter Crackbelag auf. Deshalb wurde nur ein Versuch mit geändertem Molverhältnis durchgeführt, der nur bedingt vergleichbar ist.

b. Kompetitive Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan/Cyclopentan und Cyclohexan/Cyclooctan

Zu diesen Versuchen werden nicht gleiche Mol-Mengen, sondern gleiche Gewichtsmengen Kohlenwasserstoffe in solchem Verhältnis mit Schwefeldichlorid eingewogen, daß das Molverhältnis Kohlenwasserstoff : Schwefeldichlorid 6 : 1 beträgt. 159 g Cyclopentan bzw. Cyclooctan und 159 g Cyclohexan werden mit 66 g Schwefeldichlorid in der auf S. 58 beschriebenen Apparatur 8 Stdn. bei 0° mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler belichtet. Nach der üblichen Aufarbeitung durch Umsetzung mit KCN erhält man ein Rhodanid-Gemisch, das durch Ausmessen des Peakflächenverhältnisses und Vergleich mit eingewogenen Testgemischen aus reinen Substanzen (Eichkurve) gaschromatographisch analysiert wird.

Kohlenwasserstoff	g Rhodanid	Flächen-% $C_6H_{11}SCN$	Mol-% $C_6H_{11}SCN$	Relative Reaktivität r C_6/C_x
C_5H_{10}/C_6H_{12}	8.3	54	53	1.1 ± 0.1
C_8H_{16}/C_6H_{12}	7.9	56	51	1.0 ± 0.1

5. Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus

a. NO-inhibierte Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan

Ein Gemisch aus 35 g Schwefeldichlorid und 352 g Cyclohexan (Molverh. 1 : 12) wird unter N_2 in die auf S. 58 beschriebene Apparatur eingefüllt und bei 0° sorgfältig mit N_2 gespült. Erst danach schaltet man die Lampe (S 81 mit Glaskühler) ein und belichtet unter Durchleiten von 3 ℓ/Stde. Stickstoffmonoxyd 6 Stdn. lang. Nach 3 Stdn. bildet sich auf der Lampe ein Crackbelag und das Gemisch trübt sich, was bei Versuchen ohne NO nicht beobachtet werden kann. Der Crackbelag ist dem bei der Photo-Oximierung zu beobachtenden sehr ähnlich und wie dieser in Methanol leicht löslich. Sowohl die entwickelte HCl-Menge als auch der Umsatz ist geringer als bei einem Vergleichsversuch mit N_2 statt NO (vgl. Tabelle S. 34).

b. Chlor-induzierte Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan

93 g Schwefeldichlorid und 302 g Cyclohexan (Molverh. 1:4) werden 6 Stdn. bei 0° mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler belichtet, während man dem zum Rühren des Reaktionsgemisches verwendeten Stickstoff 0.8 Nℓ/Stde. Chlor beimengt. Der Gesamtumsatz ist größer, jedoch enthält das Reaktionsprodukt mehr x-Chlor-cyclohexan-sulfensäurechlorid als bei Versuchen ohne Chlor. Die Reinausbeute an Cyclohexylrhodanid ist deshalb geringer als beim Vergleichsversuch:

	SCl_2 g	C_6H_{12} g	$C_6H_{11}Cl$ g	$C_6H_{11}SCN$ g	$ClC_6H_{10}SCN$ g	Reinausbeute bez.a. umges. SCl_2	bez.a. umges. C_6H_{12}
Ohne Chlor	106	312	ca.0.1	8	ca.0.1	27	86
Mit Chlor	93	302	3.5	12	ca. 4	14	64

c. Aktinometrische Abschätzung der Quantenausbeute

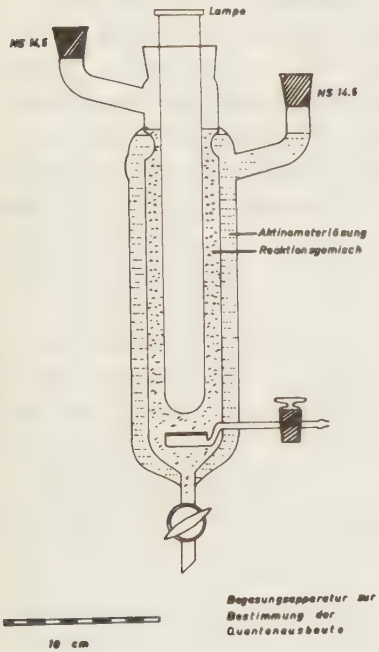


Abb. 15

Zur Ermittlung der Quantenausbeute dient die in nebenstehender Abbildung dargestellte Apparatur aus DURAN-Glas, die sich von den gebräuchlichen Belichtungsapparaturen dadurch unterscheidet, daß sie einen doppelten Mantel besitzt. In dem inneren Raum befindet sich die zu belichtende Probe, in die in üblicher Weise eine NK6/20 oder eine S 81-Lampe eintaucht; in den äußeren Raum wird die Aktinometerlösung eingefüllt. Die gesamte Apparatur wird mit dem Lampenkühlwasser durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten.

Lampe	Quantenstrom mE/h	Bel.zeit h	Umsatz mMol	$h\nu_{abs.}$ m E	Φ
NK6/20	2.9	4	44.6	11.6	3.9
S81/G1	4.8	6	204	29	7.1

d. Thermische Sulfenchlorierung

α. Ohne Zusatz von Radikalbildnern

110 g Schwefeldichlorid und 358 g Cyclohexan werden 10 Stdn. im Dunkeln am Rückfluß erhitzt. Der Ausgang des Rückflußkühlers ist über zwei Kühlfallen in Trockeneis/Methanol mit einem KOH/$CaCl_2$-Absorptionsturm verbunden, in dem 1.6 g HCl absorbiert wurden. Nach 10 Stdn. wird überschüssiges

SCl_2 und C_6H_{12} bei erniedrigtem Druck, zum Schluß i.Vak. abdestilliert. Es bleiben 11 g eines nach Dichlordisulfan und Cyclohexan-sulfensäurechlorid stinkenden Rückstandes zurück, der sofort mit KCN umgesetzt wird. Nach Destillation erhält man 4 g eines Gemisches aus Cyclohexylchlorid, Cyclohexylrhodanid und x-Chlor-cyclohexylrhodanid, das gaschromatographisch untersucht wird. Man kann den Rückstand auch mit Dimethylamin umsetzen und die Reaktionsprodukte in Form der entsprechenden Sulfenamide gaschromatographisch identifizieren (vgl. S. 67).

ß. Mit Zusatz von Radikalbildnern

97 g Schwefeldichlorid und 314 g Cyclohexan werden wie im vorstehend beschriebenen Versuch 10 Stdn. am Rückfluß erhitzt, wobei man nach und nach insgesamt 5 g Dibenzoylperoxyd zugibt. Der Umsatz wird durch die Peroxyd-Zugabe um ca. 10% erhöht, jedoch entstehen nach wie vor sehr viel chlorierte Produkte. Der Zusatz von Di-tert.-butyl-peroxyd bewirkt jedoch keine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit.

6. Photo-Sulfenchlorierung von Alkanen und Cyclohexylchlorid

a. n-Alkane : n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan

Die Alkane werden mit Schwefeldichlorid im Mol-Verhältnis 6 : 1 gemischt und wie auf S. 58 ff. beschrieben 6 Stdn. bei 0° mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler belichtet. Nach Umsetzung der Reaktionsprodukte mit KCN erhält man Gemische der isomeren Rhodanide, die möglichst vollständig i.Vak. destilliert werden, wobei darauf geachtet werden muß, daß das Isomerenverhältnis des Gemisches durch Fraktionierung nicht geändert wird.

Alkan	RH g	SCl_2 g	HCl g	RSCN g	RSCN Kp/Torr	RSCN-Reinausbeute bez.a. umges. SCl_2	bez.a. umges. RH
n-Pentan	257	61	3.8	8.7	47-100 /25	30	61
n-Hexan	274	55	3.7	6.9	60-118 /15	26	46
n-Heptan	vgl. S. 64				58-60 /0.2	36	37

Analysen der Alkylrhodanide :

$C_6H_{11}NS$ Ber. C 55.76 H 8.58 N 10.85 S 24.81
(129.2) Gef. C 54.58 H 8.31 N 10.12 S 24.36
Molgew. Gef. 136
Einw. 4.660 mg Gef. 9.320 mg CO_2 3.460 mg H_2O
Einw. 2.855 mg Gef. 0.269 ml N_2 26°/715 Torr
Einw. 9.225 mg Gef.16.360 mg $BaSO_4$

$C_7H_{13}NS$ Ber. C 58.69 H 9.15 N 9.78 S 22.38
(143.2) Molgew. Gef. 147

$C_8H_{15}NS$ Ber. C 61.09 H 9.61 N 8.91 S 20.39
(157.3) Gef. C 60.20 H 9.80 N 9.64 S 19.97
Molgew. Gef. 163
Einw. 4.330 mg Gef. 9.550 mg CO_2 3.790 mg H_2O
Einw. 3.106 mg Gef. 0.274 ml N_2 22°/718 Torr
Einw. 9.855 mg Gef.14.330 mg $BaSO_4$

b. Polyäthylen

Die Belichtungsapparatur zur Photo-Sulfenchlorierung von Polyäthylen entspricht der in Abb. 12, trägt jedoch anstelle der inneren Kühlschlange eine äußere elektrische Heizwicklung und anstelle der G 3 - Glasfritte ein einfaches Glasrohr. In dieser Apparatur werden 34 g Polyäthylenpulver (BASF, Molgew. 18000-20000) in 640 g siedendem CCl_4 gelöst und mit 155 g SCl_2 8 Stdn. bei 60°mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler belichtet. Die belichtete Lösung wird noch heiß in einen 2-ℓ -Rundkolben abgelassen und das überschüssige SCl_2 zusammen mit dem CCl_4 aus einem Bad von 60 - 80° bei schwach erniedrigtem Druck in einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Gegen Ende der Destillation wird Ölpumpenvak. angelegt, um so wenigstens einen Teil des S_2Cl_2 aus dem Polymeren zu entfernen. Der Rückstand wird in siedendem CCl_4 gelöst und in dünnem Strahl unter kräftigem Rühren in einen großen Überschuß (2 - 3 ℓ) Essigsäureäthylester eingegossen, wobei das Polymere in Flocken ausfällt, die sofort abgenutscht und getrocknet werden. Der Analyse nach enthält das Polymere ca. 5 ClS-Gruppen auf 100 CH_2-Gruppen :
Ber.f. $(CHSCl)_n$ Cl 44.02 S 39.81 Gef. Cl 4.1 S 2.0
Einw. 43.23 mg Verbr. 0.54 ml 0.1 n NaOH, 0.50 ml 0.1n $AgNO_3$

In eine in siedendem CCl_4 gelöste Probe des Polymeren wird H_2S eingeleitet: Es fällt ein in CCl_4 unlösliches Polymeres aus, das alsbald das Einleitungsrohr verstopft.

c. Cyclohexylchlorid

44 g Schwefeldichlorid und 116 g Cyclohexylchlorid werden in einer kleinen Belichtungsapparatur ohne Kühlschlange 6 Stdn. bei + 11° mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler belichtet. Der nach Abdestillieren des SCl_2 und $C_6H_{11}Cl$ erhaltene, gelbe, übelriechende Rückstand wird mit KCN umgesetzt und ergibt nach der Aufarbeitung und Destillation ($Kp_{0,08}$ 80-100°) 6 g eines Gemisches der isomeren x-Chlor-cyclohexylrhodanide, die gaschromatographisch identifiziert werden. n_D^{20} 1.5287

$C_7H_{10}ClNS$ Ber. C 47.85 H 5.74 N 7.97
(175.7) Gef. C 48.02 H 5.79 N 7.89
Molgew. Gef. 183

Zum Vergleich : 2-Chlor-cyclohexylrhodanid (aus 2-Chlor-cyclohexyl-chlor-disulfan und KCN) $Kp_{0,1}$ 100°, n_D^{20} 1.5275, Molgew. Gef. 175 .

Einw. 7.74 mg Gef. 8.40 mg CO_2 2.47 mg H_2O
Einw. 7.420mg Gef. 0.516 ml N_2 23°/747 Torr

7. Photoreaktionen mit Sulfensäurechloriden

a. Cyclohexan-sulfensäurechlorid

11.8 g frisch hergestelltes (vgl. S. 92) Cyclohexan-sulfensäurechlorid in 123 g Cyclohexan werden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer kleinen Belichtungsapparatur 9 Stdn. bei 14° mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler belichtet. Nach 9 Stdn. macht eine Probe des belichteten Gemisches aus KJ-Lösung kein Jod mehr frei (Probe auf vollständige Umsetzung des RSCl). Die HCl-Absorptionsvorlage enthält 57.4% des eingesetzten Chlors = 115 % der Gutschik-Prey'schen Theorie. Aus dem belichteten Gemisch werden nach Abziehen des Cyclohexans durch Destillation folgende Fraktionen erhalten :

I. Fraktion Kp_{18} 27-40° 2 g besteht, wie gaschromatographisch nachgewiesen wurde, nur zum Teil aus Cyclohexylchlorid

II. Fraktion	$Kp_{0.005}$ 108°	7.8 g	Dicyclohexyldisulfid (gaschromatographisch identifiziert). Das Gaschromatogramm der II. Fraktion zeigt noch einen kleinen Peak, der dem Dicyclohexylsulfid zuzuordnen ist.

b. Weiterführung der Photo-Sulfenchlorierung bis zur Disulfid-Stufe

Dicyclohexyldisulfid : 66 g Schwefeldichlorid und 1020 g Cyclohexan werden in der auf S. 64 beschriebenen Apparatur 15 Stdn. mit einer Leuchtstofflampe PHILIPS TL 40/05 belichtet, wobei sich die Lösung fast vollständig entfärbt. Der nach Abdestillieren des überschüssigen Cyclohexans und des entstandenen Cyclohexylchlorids erhaltene Rückstand wird zur Entfernung des darin enthaltenen Schwefels und zur Entschwefelung der Dicyclohexylpolysulfide zum Dicyclohexyldisulfid 12 Stdn. mit gesättigter Na_2SO_3-lsg. gekocht. Man erhält bei der Destillation i.Hochvak. 40 g Dicyclohexyldisulfid vom $Kp_{0.01}$ 131° (Lit.[62]) $Kp_{0.35}$ 130 - 1° (der Lit.Kp kann nicht bestätigt werden)), n_D^{20} 1.5456 (Lit.[62]) n_D^{20} 1.5454) . Ausbeute 54%, bez.a. einges. SCl_2 .

Versuch zur Herstellung von Dicyclooctyldisulfid : 60 g SCl_2 und 1100 g Cyclooctan werden wie vorstehend beschrieben 15 Stdn. mit einer TL 40/08 - Lampe belichtet, wobei sich das Gemisch fast völlig entfärbt. Der nach Abdestillieren des überschüssigen Cyclooctans i.Vak. erhaltene Rückstand wird wie oben beschrieben mit Na_2SO_3-lsg. gekocht. Bei der Destillation i.Hochvak. tritt jedoch vollständige Zersetzung unter H_2S-Abspaltung ein und man erhält als Pyrolyseprodukt u.a. Cyclooctylmercaptan, das gaschromatographisch identifiziert wird ($r_{C_6H_{11}Cl}$ = 5.7, Sil. 6', 160°, 20 psi).

III. Belichtungsversuche mit Dichlordisulfan und Dichlortrisulfan

Vorversuch : Belichtung von reinem Dichlordisulfan. 480 g frisch destilliertes Dichlordisulfan werden 6 Stdn. unter Durchleiten von Stickstoff mit einer S 81-Lampe mit

Quarzkühler belichtet: Das Gemisch färbt sich dunkelorange, und in der nachgeschalteten Kühlfalle kondensiert eine gelbe Flüssigkeit, die ihrem hohen Chlorgehalt nach (Gef.: 65%, Ber.f.SCl_2 : 76%) zum Teil aus SCl_2 besteht. Destilliert man das belichtete S_2Cl_2 ab, so hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, aus dem beim Verdünnen mit Petroläther elementarer Schwefel krystallin ausfällt.

1. Belichtung von Dichlordisulfan mit Cycloalkanen

Cyclohexan

a. Arbeitsweise

242 g Dichlordisulfan und 930 g Cyclohexan (Molverh. 1:6) werden in der auf S. 64 beschriebenen Apparatur 12 Stdn. bei + 10°mit einer TL 40/05-Lampe belichtet. Es entstehen dabei 14.8 g Chlorwasserstoff. Nach Abdestillieren der überschüssigen Reaktionsteilnehmer erhält man 105 g eines gelben, stechend riechenden Rohproduktes. Eine Probe davon zersetzt sich beim Erwärmen auf 80°ebenso wie Cyclohexan-sulfensäurechlorid unter HCl-Abspaltung und Schwarzfärbung. Eine andere Probe, die bei Raumtemp. stehen bleibt, beginnt nach einigen Stunden, sich unter HCl-Abspaltung und Schwarzfärbung zu zersetzen. Versucht man, das Produkt an der Wasserstrahlpumpe zu destillieren, so färbt es sich schwarz, und unter HCl- und H_2S-Abspaltung geht bei 190° ein farbloses Pyrolyseprodukt über, das nach Mercaptan stinkt und nach nochmaliger Fraktionierung als Cyclohexenylmercaptan identifiziert werden kann.

$C_6H_{10}S$ Ber. C 63.13 H 8.83 S 28.04
Gef. C 61.86 H 8.79 S 27.95
Einw. 4.610 mg Ausw. 10.440 mg CO_2 3.620 mg H_2O
Einw. 9.937 mg Ausw. 19.580 mg $BaSO_4$

Die Bildung von Mercaptanen durch Pyrolyse von Di- und Polysulfiden ist bereits mehrfach beobachtet worden. Durch Destillation des rohen C_6H_{12} + S_2Cl_2-Belichtungsproduktes an einer gutziehenden Hochvakuumpumpe kann dagegen neben einem Vorlauf von Cyclohexylchlorid und Dichlordisulfan reines Cyclohexyl-chlor-disulfan vom $Kp_{0.05}$ 58° erhalten werden. Ausbeute bei obigem Ansatz 60 g = 55% bez.a.umges. S_2Cl_2 bzw. 90 % bez.a. umges. C_6H_{12}.

b. Identifizierung der Reaktionsprodukte

α. durch Umsetzung mit Dimethylamin

20 g rohes Reaktionsprodukt in 100 ml Petroläther (beim Verdünnen mit Petroläther fällt meistens elementarer Schwefel aus) werden bei - 10° zu 10 g Dimethylamin in 200 ml Petroläther getropft, wobei Dimethylammoniumchlorid ausfällt. Es wird abgenutscht, und aus dem Filtrat erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels 7 g Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan vom $Kp_{0.05}$ 60-70°, das nach Foss [48]) jodometrisch titriert werden kann:

Einw. mg	Verbr.ml 0.01n $S_2O_3^{--}$	Gef.mg	Ber.mg
54.4	28.7	54.8	54.4
62.1	32.4	61.8	62.1

Das Ergebnis stimmt ebenso wie Brechungsindex n_D^{20} 1.5330 (Vergleichssubstanz : n_D^{20} 1.5338) und UV-Spektrum mit dem einer reinen Vergleichssubstanz (Analyse vgl. S.102) überein.

ß. durch Umsetzung mit Cyanid

25 g rohes Reaktionsprodukt in 80 ml Petroläther werden unter Rühren zu einer Dispersion von 40 g KCN in 150 ml Petroläther und 150 ml Äthanol getropft. Die Reaktion kommt erst nach Zutropfen von etwas Wasser in Gang, Nach Ende der Reaktion wird noch 20 ml Wasser zugegeben und 1 Stde.gerührt. Aus der oberen Phase und den beiden durch Ausäthern der wäßrigen Phase zu erhaltenden Extrakten zieht man die Lösungsmittel ab und erhält durch Destillation i.Vak. 11 g Cyclohexyl-rhodanid vom $Kp_{0.05}$ 58°, das gaschromatographisch identifiziert und auf Reinheit geprüft wird.

γ. Identifizierung durch Reduktion

20 g rohes Reaktionsprodukt, 22 g Molybdänpolysulfid-Katalysatorpaste (Herstellung vgl. S. 97) und 80 ml Dioxan werden in einem 500 ml Schüttelautoklaven 4.5 Stdn. bei 140° und 100 at mit Wasserstoff behandelt. Das nach dem Versuch abgelassene Gas enthält Schwefelwasserstoff. Man filtriert vom Katalysator ab und gewinnt nach Abdestillieren des Dioxans 9 g Cyclohexyl-

mercaptan vom Kp_{18} 51° (Ausbeute 71% d.Th.), das gaschromatographisch identifiziert wird.

2. Photoreaktion von Dichlordisulfan mit Cyclopentan bzw. Cyclooctan

280 g Cyclopentan und 155 g Dichlordisulfan werden 8 Stdn. mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler belichtet. Der nach Abdestillieren des Cyclopentans erhaltene, noch stark S_2Cl_2-haltige Rückstand wird mit KCN umgesetzt und ergibt 10 g Cyclopentylrhodanid vom Kp_{18} 90° (Lit.[57]) Kp_{17} 96-97°), das gaschromatographisch identifiziert wird. Reinausbeute 29% bez.a.umges. S_2Cl_2 bzw. 50% bez.a.umges. C_5H_{10}.

327 g Cyclooctan und 104 g Dichlordisulfan werden 8 Stdn. wie oben beschrieben belichtet. Schon nach 3 Stdn. tritt ein Crackbelag auf dem Lampenkühler auf, der in Petroläther oder Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Bei der Aufarbeitung nach der üblichen Methode werden 10 g Cyclooctylrhodanid vom $Kp_{0,001}$ 70°erhalten, das gaschromatographisch identifiziert wird. Reinausbeute 43% bez.a.umges. S_2Cl_2 bzw. ca. 98% bez.a. umges. C_8H_{16}.

3. Photoreaktion von Dichlordisulfan mit offenkettigen Kohlenwasserstoffen

a. n-Pentan und n-Heptan

Die Kohlenwasserstoffe werden im Gemisch mit Dichlordisulfan 12 Stdn. bei + 15° mit einer TL 40/05-Lampe belichtet:

Alkan	RH g	S_2Cl_2 g	RSCN g	RSCN Kp/Torr	Reinausbeute bez.a. umges. S_2Cl_2	bez.a. umges. RH
n-Pentan	714	334	25.3	60-90/20	31	59
n-Heptan	914	374	33.4	80-90/0.1	33	52

Die gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Proben ist mit der auf S. 21 bzw. S. 81 beschriebenen identisch. Analyse vgl. S. 81 .

b. Polyäthylen

31 g Polyäthylenpulver (BASF, Molgew. 18000-20000) werden in 400 ml siedendem CCl_4 gelöst und nach Zugabe von 126 g S_2Cl_2 4.5 Stdn. mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler belichtet. Das belichtete Gemisch wird wie auf S. 81 beschrieben aufgearbeitet. Der Analyse nach enthält es ca. 3 ClSS-Gruppen pro 100 CH_2-Gruppen:

Ber.f. $(CHSSCl)_n$	Cl	31.49	S	56.95
Gef.	Cl	2.12	S	1.86

Einw. 33.49 mg Verbr. 0.200 ml 0.1n $AgNO_3$, 0.389 ml 0.1n NaOH

4. Belichtung von Dichlordisulfan mit Cyclohexan über die Stufe des Cyclohexyl-chlor-disulfans hinweg

20 g S_2Cl_2 in 1000 g C_6H_{12} werden wie auf S. 83 beschrieben 16 Stdn. mit einer TL 40/05-Lampe belichtet, wobei 6 g HCl entstehen. Aus dem Rückstand erhält man nach gründlicher Extraktion des Schwefels und Abbau der Polysulfide mit siedd. Na_2SO_3-lsg. 4 g Dicyclohexyldisulfid vom $Kp_{0.01}$ 130°, das gaschromatographisch identifiziert wird. Ausbeute 23% bez.a.einges. S_2Cl_2.

5. Belichtung von Dichlortrisulfan mit Cyclohexan

58 g frisch hergestelltes Dichlortrisulfan werden mit 260 g Cyclohexan gemischt und 5 Stdn. mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler belichtet. Schon nach einstündiger Belichtung ist auf dem Lampenkühler ein starker Crackbelag sichtbar, und das Reaktionsgemisch trübt sich. Die Lampe muß daher, wenn man auf eine sinnvolle Weiterführung des Versuches Wert legt, stündlich mit einem mit S_2C benetzten Lappen geputzt werden. Nach der Belichtung wird das Cyclohexan bei schwach erniedrigtem Druck an der Wasserstrahlpumpe, danach das überschüssige Dichlortrisulfan an der Ölpumpe abdestilliert. Der orange gefärbte Rückstand löst sich weder in Petroläther noch in Chloroform vollständig. Beim Versuch der Umsetzung mit Morpholin fällt anstelle des erwarteten Cyclohexyl-morpholino-trisulfans elementarer Schwefel aus, F: 116°(nach Umkrystallisation aus CCl_4).

6. Belichtung von Dibromdisulfan mit Cyclohexan

27 g frisch hergestelltes Dibromdisulfan in 110 g Cyclohexan werden bei 9° in einer kleinen Apparatur 4 Stdn. mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler belichtet. Bereits 1 Stde. nach Einschalten der Lampe kann man am Ausgang der Kühlfalle Bromwasserstoff nachweisen. Es entstehen 0.44 g HBr. Der Umsatz ist sehr gering, deshalb wird der Versuch mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler wiederholt:
21 g Dibromdisulfan werden mit 110 g Cyclohexan 7 Stdn. mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler belichtet. Es entweichen 0.87 g HBr, und nach dem Abdestillieren werden 12 g Rückstand, ein dunkelrotes Öl, erhalten.
Zur Identifizierung werden die Rückstände beider Versuche gemeinsam in Petroläther aufgenommen, wobei ein dunkelrotes Öl unlöslich zurückbleibt, bei dem es sich vermutlich um höhere Bromsulfane und Schwefel handelt. Die Lösung wird mit einem Überschuß KCN umgesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält bei der Destillation wenige Tropfen einer nach Rhodanid riechenden Flüssigkeit, in der sich Spuren von Cyclohexylrhodanid gaschromatographisch nachweisen lassen.

IV. Andere Belichtungsversuche mit Schwefelverbindungen

1. Schwefel

Nachdem in einem Vorversuch ohne Chlor festgestellt wurde, daß Cyclohexan und Schwefel bei Belichtung mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler geringe Mengen H_2S entwickeln, wurden 20 g Schwefel in 270 g siedendem Cyclohexan gelöst und 6 Stdn. unter gleichzeitigem Durchleiten eines Gemisches von 1.5 Nℓ/h Chlor und 1.5 Nℓ/h Stickstoff bei 80° mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler belichtet. Nach dieser Zeit stellt man das Chlor ab und belichtet noch 2 Stdn. unter Durchleiten von reinem Stickstoff. Das noch heiße Reaktionsgemisch wird in ein Becherglas abgelassen, in dem der nicht verbrauchte Schwefel auskrystallisiert. Die überstehende Lösung wird dekantiert, eingedampft und 14 Stdn. mit einer ges. Na_2SO_3-lsg. gekocht. Danach erhält man durch Destillation einige Tropfen Dicyclohexyldisulfid, das gaschromatographisch identifiziert wird.

2. Photoreaktion von Cyclohexan mit Schwefelkohlenstoff und Chlor nach Kharasch und Eberly

223 g Cyclohexan und 259 g Schwefelkohlenstoff mit 0.9 g Pyridin werden unter Einleiten von 30 g Chlor 7 Stdn. mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler belichtet. Der nach Abdestillieren von C_6H_{12}, CS_2, $C_6H_{11}Cl$ und $Cl_3C\text{-}S\text{-}Cl$ i.Vak. erhaltene Rückstand wird in üblicher Weise mit KCN umgesetzt und ergibt bei der Destillation ein nicht einheitlich siedendes Gemisch vom Kp_{18} 70-115°, das nach gaschromatographischer Untersuchung neben vier anderen, nicht identifizierten Substanzen ca. 15% Cyclohexylrhodanid enthält.

V. Herstellung von Vergleichssubstanzen

1. Cycloalkylmercaptane

Als einzige Cycloalkylmercaptane waren Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptylmercaptan bisher bekannt [69], jedoch ist keine der beschriebenen Methoden für die präparative Herstellung geeignet. Es wurde daher das von Vaughan u. Rust [63] beschriebene Verfahren der Photo-Addition von Schwefelwasserstoff an Olefine modifiziert und zur Herstellung von Cycloalkylmercaptanen verwendet. Die Methode hat allerdings den Nachteil, daß nicht nur der Schwefelwasserstoff, sondern auch das entstehende Mercaptan an die Doppelbindung addiert, sodaß als Folgeprodukt stets das entsprechende Sulfid gefunden wird. Im Reaktionsraum stellt sich ebenso wie bei der Photo-Sulfenchlorierung eine stationäre Konzentration ein, da ebensoviel Mercaptan entsteht, wie durch Folgereaktionen verbraucht wird.

Cyclohexylmercaptan: 280 g über NaOH getrocknetes und destilliertes Cyclohexen werden unter Zusatz von 5 g Aceton als Sensibilisator in der auf S. 58 beschriebenen Apparatur zunächst 1/2 Stde. bei 10° mit H_2S gesättigt, dann 5 Stdn. unter Durchleiten von H_2S mit einer S 81-Lampe mit Quarzkühler belichtet. Bei der Destillation des belichteten Ansatzes werden nach einem Vorlauf von 45-80°(Aceton und Isopropanol) zunächst unverändertes Cyclohexen (Kp 80°), dann i.Wasserstrahlvak. 15.3 g Cyclohexylmercaptan vom Kp_{20} 56-59° erhalten.

(Lit. [69]) Kp_{760} 158-160°), n_D^{20} 1.4932 (Lit. n_D^{20} 1.4910 [64])), Ausbeute 3.8% bez.a. einges. Cyclohexen. Das Mercaptan wird identifiziert als Cyclohexyl-2,4-dinitrophenyl-sulfid vom F 145° (Lit.[61]) F 148°korr.)

Dicyclohexylsulfid : Der Rückstand der Mercaptan-Destillation wird i.Vak. destilliert und ergibt als zweite Fraktion 24.6 g Dicyclohexylsulfid vom Kp_{18} 146-150°, n_D^{20} 1.5150, Ausbeute 3.6% bez.a.einges. C_6H_{10}. Das Sulfid wird identifiziert als Dicyclohexylsulfon vom F : 128°(Lit. F : 132°) und als Methyl-di-cyclohexyl-sulfonium-jodid vom F : 109°(Lit.F:110°).

Cyclooctylmercaptan: 140 g Cycloocten (Fluka n_D^{20} 1.4713) werden unter Zusatz von 4 g Aceton 1.5 Stdn. in einer kleinen Apparatur wie vorstehend beschrieben belichtet. Das abdestillierte Cycloocten wird zunächst ohne Aufarbeitung des Rückstandes erneut zur Belichtung eingesetzt. Die nach 6 Versuchen dieser Art gesammelten Rückstände werden i.Vak. über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne destilliert und ergeben 14 g des bisher unbekannten Cyclooctylmercaptans vom $Kp_{0.1}$ 60°, n_D^{20} 1.5163

$C_8H_{16}S$	Ber.	C 66.60	H 11.08	S 22.22
(144.3)	Gef.	C 66.55	H 10.74	S 21.92

Molgew. Gef. 151

Einw. 4.854 mg Gef. 11.835 mg CO_2 4.660 mg H_2O

Einw.10.110 mg Gef. 15.40 mg $BaSO_4$

2. Dicycloalkyldisulfide

$$2\ RSCN + 2\ KOH \longrightarrow RSSR + KOCN + KCN$$

Dicyclopentyldisulfid : 16 g Cyclopentylrhodanid in 50 ml Methanol werden unter Rühren zu 9 g KOH in 100 ml Methanol getropft. Die Lösung wird noch 2 Stdn. im Wasserbad erwärmt und dann in 600 ml Wasser gegossen. Zur besseren Phasentrennung sättigt man das Wasser mit NaCl und extrahiert erschöpfend mit Äther. Nach Abdampfen des Äthers und des darin gelösten Methanols erhält man durch Destillation 8 g Dicyclopentyldisulfid vom $Kp_{0.05}$ 76-80°, n_D^{20} 1.5467 (Lit.[64]) Kp_5 130°, n_D^{20} 1.5478), Ausbeute 66% d.Th.

$C_{10}H_{18}S_2$ Ber. C 62.43 H 9.43 S 33.33
(192.4) Gef. C 62.46 H 9.30 S 33.24
Molgew. Gef. 184
Einw. 3.214 mg Gef. 7.120 mg CO_2 2.670 mg H_2O
Einw.31.69 mg Verbr. 6.421 ml 0.1 n NaOH

Dicyclohexyldisulfid kann in analoger Weise mit 50% Ausbeute aus Cyclohexylrhodanid erhalten werden. Außerdem gewinnt man es durch Oxydation von Cyclohexylmercaptan mit Jod in 80%iger Ausbeute [62]).

$C_{12}H_{22}S_2$ Ber. C 62.58 H 9.63 S 27.79
Gef. C 61.70 H 8.93 S 28.05
Einw. 3.282 mg Gef. 7.420 mg CO_2 2.620 mg H_2O
Einw. 8.767 mg Gef. 17.910 mg $BaSO_4$

Dicycloheptyldisulfid wird in analoger Weise aus Cyclopentylrhodanid erhalten und ohne weitere Reinigung *) zur Herstellung von Cycloheptan-sulfensäurechlorid verwendet, $Kp_{0.005}$ 120-140°, n_D^{20} 1.5430, Ausbeute 60% d.Th..

3. Cycloalkan-sulfensäurechloride

Versuch zur Darstellung von Cyclopentan-sulfensäurechlorid : 5 g Dicyclopentyldisulfid in 60 ml CCl_4 werden bei - 20° mit einer Lösung von 3.4 g Sulfurylchlorid in 50 ml CCl_4 versetzt. Die Reaktion ist an der Gelbfärbung des Reaktionsgemisches und an der SO_2-Entwicklung (vorallem beim Auftauen) zu erkennen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. zieht man das Lösungsmittel i.Vak. ab und erhält als Rückstand 8 g unreines Cyclopentan-sulfensäurechlorid, das sich wenige Sekunden nach Abziehen des Lösungsmittels bereits zersetzt, noch bevor weitere Untersuchungen damit durchgeführt werden können.

*) Die destillative Abtrennung der Disulfide von nicht umgesetztem Rhodanid wird mit zunehmender Größe des Cycloalkylrestes immer schwieriger, was z.B. dadurch zum Ausdruck kommt, daß das Verhältnis der GC-Retentionen sich der Größe 1 nähert: $r_{RSSR}:r_{RSCN}$ C_5 =5.24, C_6 =2.38, C_7 = 1.74
Wird das Verhältnis 1, so ist keine Trennung mehr möglich.

Cyclohexan-sulfensäurechlorid: 79 g Cyclohexylmercaptan in 200 ml CCl_4 werden bei - 20° unter Rühren mit einer gekühlten Lösung von 50 g Chlor in 300 ml CCl_4 versetzt. Nach Zugabe der Hälfte der Cl_2-Lösung beginnt das Reaktionsgemisch, sich gelb zu färben. Gleichzeitig wird Chlorwasserstoff entwickelt. Nach Auftauen auf Raumtemp. läßt man noch 1/2 Stde rühren, zieht das Lösungsmittel i.Vak. ab und erhält 100 g unreines Cyclohexan-sulfensäurechlorid, die bei Bedarf in der Utzinger-Apparatur destillativ gereinigt werden können, in der Praxis jedoch meist sofort ohne weitere Reinigung zu den Umsetzungen verwendet werden. Rohausbeute : 97% d.Th. Anstelle von Cyclohexylmercaptan kann die entsprechende Menge Dicyclohexyldisulfid verwendet werden.

$C_6H_{11}ClS$ Ber. Cl 23.53 S 21.28
(150.6) Gef. Cl 23.58 S 21.62
Einw. 240.7 mg Verbr. 16.01 ml 0.1 n $AgNO_3$
Einw. 32.14 mg Verbr. 21.67 ml 0.02 n NaOH

Cycloheptan-sulfensäurechlorid: 5 g Dicycloheptyldisulfid und 3 g Sulfurylchlorid ergeben, wie auf der vorstehenden Seite für C_5H_9SCl beschrieben, 6 g rohes Cycloheptan-sulfensäurechlorid, das ohne weitere Reinigung sofort zu den weiteren Untersuchungen verwendet wurde.

4. Bereits bekannte Reaktionen mit Sulfensäurechloriden

a. Sulfensäurederivate

Cyclohexan-sulfensäure-dimethylamid: 0.145 Mol Cyclohexan-sulfensäurechlorid (hergestellt d. Chlorolyse von Dicyclohexyldisulfid) in CCl_4-lösung werden wie auf S. 67 beschrieben mit Dimethylamin umgesetzt. Man erhält 13.5 g des übelriechenden, vorher nicht bekannten Sulfensäureamids vom $Kp_{1,8}$ 72°, n_D^{20} 1.4894 (Ausbeute 58 % d.Th.).

$C_8H_{17}NS$ Ber. C 60.32 H 10.76 N 8.79 S 20.13
(159.3) Gef. C 60.21 H 10.74 N 8.59 S 19.58
Molgew. Gef. 163
Einw. 4.742 mg Gef. 11.465 mg CO_2 4.550 mg H_2O
Einw. 3.404 mg Gef. 0.264 ml N_2 25°/735 Torr
Einw.10.234 mg Gef. 14.590 mg $BaSO_4$

Die Sulfenamid-Titration gibt ebenfalls gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten:

Einwaage mg	Verbrauch -- ml 0.1n S_2O_3	Gefunden mg	Berechnet mg
35.4	22.25	35.4	35.4
33.0	20.80	33.1	33.0

Cyclohexan-sulfensäure-morpholid : 0.145 Mol Cyclohexan-sulfensäurechlorid *) werden mit einem Überschuß Morpholin zum Umsatz gebracht. Man erhält nach zweimaliger Destillation das in der Literatur noch nicht beschriebene Cyclohexan-sulfensäure-morpholid vom $Kp_{0.005}$ 76-78°, n_D^{20} 1.5132 . Ausbeute 19.9g (68% d.Th.).

$C_{10}H_{19}NOS$ (201.3) Ber. C 59.66 H 9.51 N 6.96 O 7.95 S 15.93
Gef. C 59.95 H 9.21 N 7.12 O 8.18 S 15.70
Molgew. Gef. 211
Einw. 4.434 mg Gef. 9.740 mg CO_2 3.650 mg H_2O
Einw. 3.256 mg Gef. 0.215 ml N_2 27°/720Torr
Einw. 4.447 mg Verbr. ≙ 1.154 mg Jod
Einw. 10.420 mg Gef. 11.900 mg $BaSO_4$

Die Sulfenamid-Titration ergibt Übereinstimmung mit den berechneten Werten:

Einwaage mg	Verbrauch -- ml 0.1 n S_2O_3	Gefunden mg	Berechnet mg
27.2	13.1	26.2	27.2
26.9	12.9	25.9	26.9

Das UV-Spektrum zeigt einen langsamen Anstieg der Absorption von 270 nm an zum Kurzwelligen hin mit einem Maximum bei 209 nm. Die Bande bei 209 nm zeigt eine leichte Aufspaltung, die bei allen hier untersuchten Sulfensäureamiden beobachtet werden kann.

Analog wie das Dimethylamid und Morpholid werden folgende bisher unbekannte Substanzen erhalten :

Cyclohexan-sulfensäure-piperidid in 51%iger Ausbeute aus Cyclohexan-sulfensäurechlorid *) und Piperidin, $Kp_{0.01}$ 72-78°, n_D^{20} 1.5133.

*) Hergestellt aus Dicyclohexyldisulfid oder Cyclohexylmercaptan und Chlor, vgl. S. 92

$C_{11}H_{21}NS$ (199.4) Ber. C 66.27 H 10.62 N 7.03 S 16.08
Gef. C 66.32 H 10.63 N 7.66 S 16.73
Molgew. Gef. 203
Einw. 5.135 mg Gef. 12.475 mg CO_2 4.880 mg H_2O
Einw. 3.430 mg Gef. 0.245 ml N_2 27°/716 Torr
Einw. 28.05 mg Verbr. 29.27 ml 0.01 n $Ba(NO_3)_2$

Cyclohexan-sulfensäure-äthylenimid in 33%iger Ausbeute aus Cyclohexan-sulfensäurechlorid und Äthylenimin, $Kp_{0.08}$ 43°, n_D^{20} 1.5131 .

$C_8H_{15}NS$ (157.3) Ber. C 61.09 H 9.61 N 8.91 S 20.38
Gef. C 60.37 H 9.34 N 8.83 S 19.34
Molgew. Gef. 153
Einw. 4.240 mg Gef. 9.38 mg CO_2 3.54 mg H_2O
Einw. 7.033 mg Gef. 0.548ml N_2 24°/749 Torr
Einw. 5.637 mg Verbr. 3.40 ml n/50 Jod

Cyclohexan-sulfensäure-methylester: 0.06 Mol Cyclohexan-sulfensäurechlorid in 100 ml CCl_4 werden bei - 15° unter kräftigem Rühren zu einer Dispersion von 10 g (0.18 Mol) feinkörnigem Natriummethylat in 150 ml Petroläther getropft. Nach der mit nur schwach positiver Wärmetönung verlaufenden Reaktion wird vom NaCl und überschüssigem CH_3ONa abgenutscht und das Lösungsmittel entfernt. Den Rückstand destilliert man i.Hochvak. und erhält 5.2 g (54 % d.Th.) Cyclohexan-sulfensäure-methylester vom $Kp_{0.08}$ 25-27°, n_D^{20} 1.4857 .

$C_7H_{14}OS$ (146.3) Ber. C 57.49 H 9.65 O 10.94 S 21.92
Gef. C 57.78 H 9.46 O ---- S 22.6
Molgew. Gef. 143
Einw. 5.242 mg Gef. 11.100 mg CO_2 4.430 mg H_2O
Einw. 11.34 mg Verbr. 8.026 ml 0.02 n NaOH

b.(O,O-Diäthyl-thiophosphoryl)-cyclohexyl-disulfid : Die Lösung von 0.1 Mol Dithiophosphorsäure-O,O-diäthylester in 100 ml C_2H_5OH wird unter Zugabe von 0.1 Mol Triäthylamin (als HCl-bindendes Mittel) mit der Lösung von 15 g (0.1Mol) Cyclohexan-sulfensäurechlorid in 100 ml CCl_4 versetzt: Die Reaktion verläuft augenblicklich unter Ausfall von Triäthylamin-hydrochlorid. Aus den abfiltrierten Lösungsmitteln erhält man 30 g der sehr giftigen Substanz als hellgelbe

Flüssigkeit, die sich im Höchstvakuum nicht ohne Zersetzung destillieren läßt. Das Molgewicht findet man daher unterhalb des theoretischen Wertes.

$C_{10}H_{21}O_2PS_3$ Molgew. Gef. 270
(300.4)

c. Cyclohexyl-ß-chlorcyclohexyl-sulfid: Zu 120 g Cyclohexen (1.46 Mol) tropft man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 29 g (0.19 Mol) Cyclohexan-sulfensäurechlorid in 50 ml Cyclohexan. Die Addition verläuft gegen Ende der Reaktion nur langsam und erfordert 20-stündiges Erhitzen bei 50°. Die Destillation i.Vak. ergibt 32 g (74 % d.Th.) des bislang unbekannten Cyclohexyl-ß-chlorcyclohexyl-sulfids vom $Kp_{0.05}$ 131-135°, n_D^{20} 1.5353. Beim Versuch der gaschromatographischen Untersuchung zersetzt sich die Substanz bei 200°

$C_{12}H_{21}ClS$ Ber. C 62.17 H 8.70 Cl 15.29 S 13.83
(232.8) Gef. C 62.00 H 8.73 Cl 16.08 S 14.08
Molgew. Gef. 230.7
Einw. 4.321 mg Gef. 9.815 mg CO_2 3.370 mg H_2O
Einw. 38.33 mg Verbr. 1.540 ml 0.1 n $AgNO_3$
3.367 ml 0.1 n NaOH

5. Neue Reaktionen mit Sulfensäurechloriden

a. Reaktion mit Diazomethan

Chlormethyl-cyclohexyl-sulfid : 32 g (0.2 Mol) Cyclohexan-sulfensäurechlorid in 250 ml Äther werden bei - 15° unter Rühren mit einer gekühlten Lösung von 0.3 Mol Diazomethan in 300 ml Äther tropfenweise zur Reaktion gebracht. Bei jedem Tropfen ist N_2-Entwicklung zu beobachten. Nach Zugabe der gesamten Diazomethan-lösung läßt man langsam auf Raumtemp. auftauen und zieht den Äther i.Vak. ab. Der Rückstand ergibt bei der Destillation i.Vak. 12.8 g Chlormethyl-cyclohexyl-sulfid vom $Kp_{1.0}$ 76-86°in 90%iger Reinheit, n_D^{20} 1.5323, Ausbeute 55% d.Th.. Nach nochmaliger Destillation n_D^{20} 1.5200. Die Substanz ist gaschromatographisch identisch mit einer nach Walter [65]) auf dem Wege

$$C_6H_{11}SH + CH_2O + HCl \longrightarrow C_6H_{11}SCH_2Cl + H_2O$$

hergestellten Vergleichsprobe (Lit. Kp_{13} 78-80°; der Lit.Kp konnte nicht bestätigt werden) vom Kp_{14} 100-102°, n_D^{20} 1.5183, d_4^{20} 1.1076 . Analyse dieser Probe :

$C_7H_{13}ClS$ (164.7) Ber. C 51.05 H 7.96 Cl 21.53 S 19.47
Gef. C 50.83 H 7.79 Cl 21.68 S 19.64
Molgew. Gef. 163.4
Einw. 4.365 Gef. 8.13 mg CO_2 3.04 mg H_2O
Einw. 23.03 mg Verbr. 7.04 ml n/50 $AgNO_3$
Einw. 8.990 mg Gef. 12.200 mg $BaSO_4$

Cyclohexylmercaptomethyl-pyridinium-reineckat : 4 g Chlormethyl-cyclohexyl-sulfid in 50 ml CCl_4 werden zu 8 g Pyridin in 50 ml CCl_4 gegeben. Es fällt ein farbloses Pyridiniumchlorid aus, das abgenutscht, mit CCl_4 gewaschen, in wenig H_2O aufgenommen und sofort mit einer wäßr. Reineckesalzlsg. umgesetzt wird, wobei das Produkt in rosa Flocken schwerlöslich ausfällt, das abgenutscht und nach dem Waschen mit Äthanol im Exsiccator getrocknet wird.

$C_{16}H_{24}CrN_7S_5$ Ber. Cr 9.87 Gef. 9.72 Ø
Einw. 177.21 mg Gef. 110.98 mg $PbCrO_4$

b. Reduktion von Sulfensäurechloriden

Die Reduktion von Sulfensäurechloriden mit Lithium-aluminium-hydrid wurde bereits auf S. 73 beschrieben.

Reduktion mit Zinkstaub

Cyclohexylmercaptan : 43 g rohes Reaktionsprodukt der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan werden in 200 ml Petroläther gelöst und in einem Dreihalskolben unter Rühren erst mit 130 g Zinkstaub, dann mit 500 ml HCl konz. versetzt, Danach leitet man noch 4 Stdn. HCl-Gas ein , bis der größte Teil des Zinkschlamms gelöst ist, nutscht ab, trennt, extrahiert die wäßr. Phase mit Äther und erhält nach dem Trocknen der Extrakte und deren Destillation 5.9 g Cyclohexylmercaptan vom Kp_{18} 43-53; das mit einer authentischen Vergleichssubstanz identisch ist. Ausbeute 20 % d.Th.

Katalytische Reduktion im Autoklaven

Herstellung eines Kobaltpolysulfid-Katalysators [52]) : 15 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml H_2O werden zu einer aus 15 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ und 4 g Schwefel bereiteten Natriumpolysulfid-lösung in 100 ml H_2O gegeben, wobei das Kobaltpolysulfid als schwarzer Schlamm ausfällt, der abgenutscht, mehrmals mit H_2O gewaschen und schließlich mit Dioxan w a s s e r f r e i gewaschen wird. Die Paste muß Dioxan-feucht unter Luftabschluß aufbewahrt werden. Trocknet man sie bei 100° so zersetzt sie sich unter SO_2-Entwicklung. Zur Bestimmung des Trockengehaltes entfernt man das Dioxan deshalb besser i. Vak..

Herstellung eines Molybdänpolysulfid-Katalysators [53]) : 40 g Molybdäntrioxyd werden in der soeben ausreichenden Menge Salzsäure gelöst und unter Rühren in eine heiße Lösung von Ammoniumpolysulfid gegossen, wobei das schwarze Produkt in feindisperser Form ausfällt, die sich nur schwer abnutschen und mit Wasser, dann mit Dioxan auswaschen läßt. Die Paste wird Dioxan-feucht unter Luftabschluß aufbewahrt.

Cyclohexylmercaptan : 19 g rohes Reaktionsprodukt der Photosulfenchlorierung von Cyclohexan , 80 g Dioxan und 24 g einer Kobaltpolysulfid-Katalysatorpaste (Trockensubstanz 70%) werden in einem 500 ml-Schüttelautoklaven bei 160° und 100 at mit Wasserstoff behandelt. Beim Aufheizen ist bereits ab 100° beginnende Wasserstoff-Absorption festzustellen. Das nach dem Abkühlen abgelassene Gas enthält Schwefelwasserstoff. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels werden 6 g Cyclohexylmercaptan vom Kp_{18} 51° erhalten, das gaschromatographisch identifiziert wird. Ausbeute 40% d.Th.

Cyclohexylmercaptan aus Cyclohexyl-chlor-disulfan mit Mo-Katalysator vgl. S. 85.

Thiophenol : 22 g Benzol-sulfensäurechlorid in 100 ml Dioxan werden mit 22 g CoS_x-Katalysatorpaste gemischt und im 500 ml-Schüttelautoklaven 3 Stdn bei 148° und 65 at Wasserstoffdruck erhitzt. Man erhält 15 g (86% d.Th.) Thiophenol vom Kp_{10} 58°, das gaschromatographisch identifiziert wird.

Cylohexylmercaptan : 19 g Cyclohexan-sulfensäure-dimethylamid in 100 g Dioxan werden mit 20 g CoS_x-Katalysatorpaste 3 Stdn. bei 160°mit 60 at Wasserstoff im Schüttelautoklaven behandelt. Man erhält 7 g (49% d.Th.) Cyclohexylmercaptan vom Kp_{18} 51°, das gaschromatographisch identifiziert wird. Das aus dem Autoklaven abgelassene Gas enthält Schwefelwasserstoff und Dimethylamin.

c. Umsetzung von Cyclohexan-sulfensäurechlorid mit Lithium-2,4,6-tri-tert.-butyl-phenolat

Zu der aus 27.6 g Tri-tert.-butyl-phenol und 0.1 Mol Phenyllithium bereiteten Dispersion des Lithium-2,4,6-tri-tert.-butyl-phenolats in Äther tropft man unter N_2 die Lösung von 16 g Cyclohexan-sulfensäurechlorid in 100 ml Äther. Dabei tritt erst eine grüne Mischfarbe, dann schließlich die Blaufärbung durch blaues Aroxyl auf. Die Lösung gibt im ESR-Spektrographen das Signal des blauen Aroxyls. Die Blaufärbung verschwindet beim Stehen nach 12 Stdn., und nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt der Chinolthioäther als gelbes Öl, das nur langsam krystallisiert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol und Abdrücken auf einem Tonteller F : 95-98°; Ausbeute 8.4 g = 22% d.Th.. Das IR-Spektrum Abb. 16 a deutet darauf hin, daß nicht der Sulfensäureester, sondern der Chinolthioäther vorliegt.

$C_{24}H_{40}OS$ Ber. C 76.53 H 10.71 O 4.25 S 8.51
(376) Gef. C 76.21 H 10.03 O ---- S 8.57
Molgew. Gef. 350
Einw. 4.473 mg Gef. 12.490 mg CO_2 4.010 mg H_2O
Einw. 20.40 mg Verbr. 5.454 ml 0.02 n NaOH

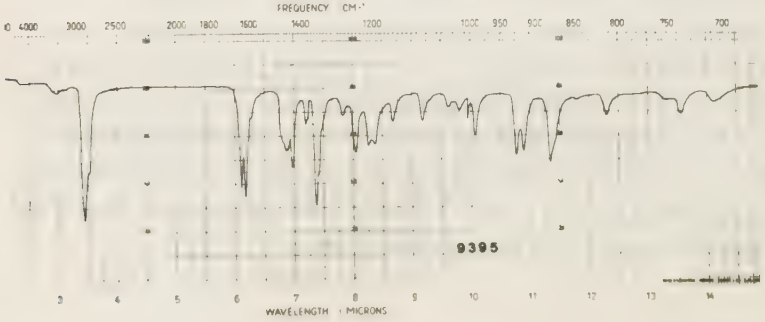
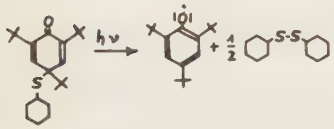


Abb. 16a

Belichtet man eine 3%ige Lösung des Chinolthioäthers in Cyclohexan mit einer S 81-Lampe, so ist schon nach kurzer Zeit eine intensive Blaufärbung festzustellen. Eine Probe dieser Lösung zeigt im ESR-Spektrographen das Signal des blauen Aroxyls (vgl. Abb. 16 b).

Die Substanz ist identisch mit dem aus blauem Aroxyl und Cyclohexylmercaptan zu gewinnenden Chinolthioäther :



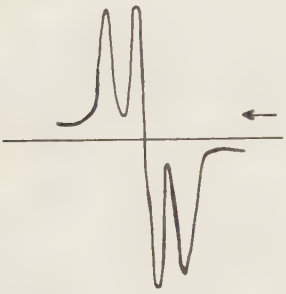


Abb. 16 b

2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-cyclohexylmercapto-cyclohexadien-(2,5)-on :

13 g 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol in 100 ml Benzol werden unter N_2 mit der notwendigen Menge Kaliumhexacyanoferrat(III) und KOH dehydriert und mit der Lösung von 5.8 g Cyclohexyl-mercaptan in 50 ml Benzol versetzt. Nach 1 Stde. hellt sich die Lsg. auf und ist nach 13 Stdn. hellgrün geworden. Aus der oberen Phase gewinnt man den schwer krystallisier-baren Chinolthioäther durch Abziehen der Lösungsmittel und Abdrücken auf einem Tonteller. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol F : 102°.[x] Die methanolische Mutterlauge enthält nicht umgesetztes Tri-tert.-butyl-phenol.

[x] Ausbeute 3.2 g = 34% d.Th.

$C_{24}H_{40}OS$ Ber. C 76.53 H 10.71 O 4.25 S 8.51
(376.6) Gef. C 76.95 H 10.98 O ---- S 8.17
Molgew. Gef. 354
Einw. 4.861 mg Gef. 13.710 mg CO_2 4.770 mg H_2O
Einw. 19.34 mg Verbr. 9.78 ml 0.01 n $Ba(NO_3)_2$

6. Cyclohexyl-chlor-disulfan

Cyclohexyl-acetyl-disulfan (vgl.[67]) : 45 g (0.4 Mol) Cyclohexylmercaptan in 200 ml Äther werden bei 0°unter Rühren mit 43 g Acetyl-chlor-sulfan in 150 ml Äther versetzt. Die gelbe Farbe verschwindet unter HCl-Entwicklung. Nach der Zugabe rührt man noch 1 Stde. bei Raumtemp., wäscht dreimal mit $NaHCO_3$-lsg., trocknet über Na_2SO_4 und destilliert nach Abziehen des Äthers i.Hochvak., wobei das Produkt bei 74°/0.02 Torr als farbloses Öl übergeht. Ausbeute 51.6 g = 70% d.Th. , n_D^{20} 1.5440, d_4^{20} 1.1142 g cm^{-3}.

$C_8H_{14}OS_2$ (190) Ber. 50.48 H 7.41 O 8.41 S 33.69
Gef. 50.61 H 7.44 O ---- S 33.48
Molgew. Gef. 182
Einw. 4.391 mg Gef. 8.145 mg CO_2 2.920 mg H_2O
Einw.10.289 mg Gef. 25.090 mg $BaSO_4$

Cyclohexyl-chlor-disulfan: 31 g (0.16 Mol) Cyclohexyl-acetyl-disulfan in 150 ml CCl_4 werden bei -20° mit einer gekühlten Lösung von 11.4 g (0.32 g-Atom) Chlor in 100 ml CCl_4 versetzt, wobei schon beim ersten Tropfen Chlor eine starke Gelbfärbung des Gemisches zu beobachten ist. Die Hälfte des Reaktionsgemisches wurde im vorliegenden Beispiel i.Vak. vollständig von Acetylchlorid und Lösungsmittel befreit. Dabei bleibt das Cyclohexyl-chlor-disulfan als gelbe, nach Sulfensäurechlorid stinkende, nur kurze Zeit haltbare Flüssigkeit zurück.

$C_6H_{11}ClS_2$ Ber. Cl 19.45 Gef. Cl 19.2
Einw. 298.1 mg Verbr. 16.12 ml 0.1 n $Na_2S_2O_3$

Das Produkt wird mit Dimethylamin umgesetzt und ergibt 2.7 g = 14% d.Th. Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan vom $Kp_{0.1}$ 78°, das sich beim Versuch der gaschromatographischen Untersuchung bei 160°zersetzt. Brechungsindex (n_D^{20} 1.5323) und UV-Spektrum sind identisch mit dem einer auf anderem Wege gewonnenen authentischen Substanz, vgl. S. 101.

Chlorolyse von Cyclohexyl-chlor-disulfan: Der Rest der oben erhaltenen Lösung von Cyclohexyl-chlor-disulfan wird nach Entfernen des Acetylchlorids mit 3.4 g Chlor in 70 ml CCl_4 versetzt, um nach

$$C_6H_{11}SSCl + Cl_2 \longrightarrow C_6H_{11}SCl + SCl_2$$

eine Spaltung der S-S-Bindung zu erreichen. Das entstandene

Cyclohexan-sulfensäurechlorid wird nach Umsetzung mit Dimethylamin gaschromatographisch identifiziert. Das beim Abziehen des CCl_4 anfallende rote Kühlfallenkondensat wird mit Morpholin umgesetzt und ergibt farblose Krystalle vom F : 124.5°, die mit einer Vergleichssubstanz Di-morpholino-sulfan (Lit.[66]) F: 125-6°) keine Schmelzpunktsdepression zeigen. Auf diese Weise ist auch das entstandene Schwefeldichlorid nachzuweisen.

Cyclohexyl-chlor-disulfan: 18.4 g (0.16 Mol) Cyclohexylmercaptan in 100 ml CS_2 werden unter Rühren und Kühlung auf -75° in 240 g frisch destilliertes Schwefeldichlorid getropft. Beim Auftauen ist starke HCl-Entwicklung zu beobachten, und nach Abziehen des überschüssigen Schwefeldichlorids und des durch dessen Disproportionierung entstandenen Dichlordisulfans i.Vak. erhält man ein orangefarbenes Öl als Rückstand, Ausbeute 26 g = 89% d.Th.. Eine kleine Probe kann i.Hochvak. unzersetzt destilliert werden: Nach einem Vorlauf von S_2Cl_2 geht das Cyclohexyl-chlor-disulfan bei 35-55°/0.05 Torr über. n_D^{20} 1.5469

$C_6H_{11}ClS_2$ Ber. Cl 19.45 Gef. Cl 19.5
Einw. 288.6 mg Verbr. 15.82 ml 0.1 n $AgNO_3$

Eine Probe der Substanz zersetzt sich beim Stehen bei Raumtemp. nach einigen Stdn. unter HCl-Abspaltung und Schwarzfärbung. Das UV-Spektrum des Cyclohexyl-chlor-disulfans, Abb.17 zeigt ein Absorptionsmaximum bei 281 nm, das gegenüber der Bande des S_2Cl_2 um 16 nm ins Langwellige verschoben ist.

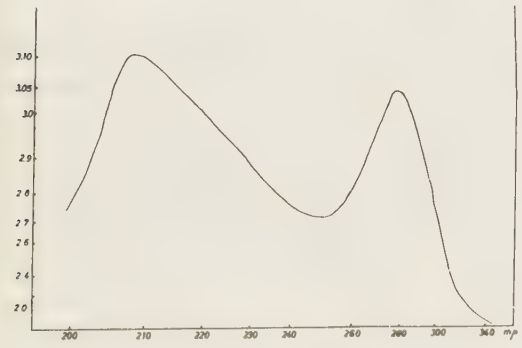


Abb. 17

Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan : 20.8 g rohes Cyclohexyl-chlor-disulfan (aus vorstehendem Versuch) in 100 ml Äther werden bei -60°unter Rühren zu 16 g Dimethylamin in 100 ml Äther getropft. Unter heftiger Reaktion fällt Dimethylammonium-chlorid aus, von dem abgenutscht wird. Nach Abdampfen des Äthers aus dem Filtrat erhält man neben einem Vorlauf von Bis-dimethylamino-disulfan 2.2 g Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan vom $Kp_{0.6}$ 54-58°, n_D^{20} 1.5338. Die Substanz läßt sich gaschromatographisch bei 160° nicht untersuchen, da Zersetzung eintritt.

$C_8H_{17}NS_2$	Ber.	C 50.21	H 8.95	N 7.32	S 33.51
(191)	Gef.	C 50.84	H 8.54	N 7.66	S 33.4
	Molgew. Gef. 182				
	Einw. 4.824 mg Gef.		8.985mg CO_2		3.680 mg H_2O
	Einw. 3.515 mg Gef.		0.249ml N_2		27°/723 Torr
	Einw.18.76 mg Verbr.		3.906ml 0.01 n $Ba(NO_3)_2$		

VI. Analytik

1. Probennahme

Die anfänglich geübte Methode, Proben von Schwefelchloriden oder Alkyl-chlor-sulfanen in einem Wägegläschen an der offenen Luft einzuwiegen, führt zu ungenauen Resultaten. Wegen der enormen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen tritt dabei meist Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit ein. Proben, die kurze Zeit zuvor noch auf Trockeneis gestanden haben, dürfen auf keinen Fall mehr kalt sein, weil sich sonst besonders viel Luftfeuchtigkeit auf ihnen kondensiert. Es ist daher besser, die für luftempfindliche metallorganische Substanzen übliche Art der Probennahme auch hier anzuwenden:

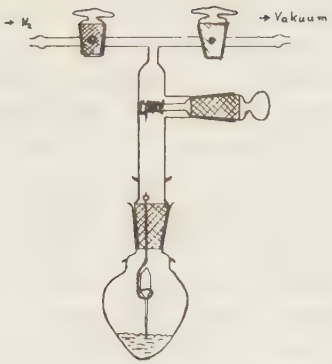


Abb. 18

Eine gewogene Ampulle von ca. 25 mm Länge mit ausgezogener Kapillare wird in dem nebenstehend abgebildeten Probennehmer mit der Öffnung nach unten in die aus Draht gebogene, an einem Perlonfaden auf und ab bewegliche Haltevorrichtung eingehängt. Das System wird nun evakuiert, die Ampulle in die Probe getaucht und das System durch ein $CaCl_2$-Rohr wieder belüftet. Dabei füllt sich die Ampulle mit Substanz. Die Kapillare wird zugeschmolzen und die Ampulle voll gewogen.

2. Quantitative Bestimmungen

a. Jodometrische Bestimmung des Schwefel-gebundenen Chlors [43)]

Die in eine Ampulle eingewogene Substanz wird unter 20 ml trockenem $CHCl_3$ zerstoßen und mit 10 ml 50%iger KJ-lsg. versetzt. Die Mischung wird ca. 2 Min. geschüttelt, wobei sie sich durch ausgeschiedenes Jod braun färbt. Nach Zugabe eines Überschusses 0.1 n Thiosulfatlsg. schüttelt man bis zur Entfärbung und titriert mit 0.1 n KJ_3-lsg. zurück.

b. Argentometrische Bestimmung von hydrolysierbarem Chlor

Die in eine Ampulle eingewogene Probe wird unter einer Mischung aus 10 ml 30%igem H_2O_2 und 5 ml 20%iger NaOH zerstossen, ca. 1/2 Min. kräftig geschüttelt, auf kleiner Flamme kurz zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit HNO_3 angesäuert und wie üblich nach Volhard titriert.

c. Photometrische Messungen

Der Gehalt an Schwefeldichlorid oder Dichlordisulfan in den abdestillierten, nicht umgesetzten Reaktionsgemischen kann photometrisch (z.B. mit Elko II der Fa. Zeiss) bestimmt werden. Für SCl_2 wird ein S 45, für S_2Cl_2 ein S 42-Filter verwendet.

d. Jodometrische Titration von Sulfenamiden [48])

0 2 bis 0.3 mMol Sulfenamid werden in 25 bis 30 ml Äthanol gelöst, mit 25 bis 40 ml 0.01 n Thiosulfatlsg. und 5 bis 8 ml 10%iger Essigsäure versetzt. Wenn bei Zugabe der Thiosulfatlösung oder der Essigsäure eine Trübung durch ausgefallenes Sulfenamid auftritt, gibt man nochmal Äthanol bis zum Verschwinden der Trübung zu. Von der Zugabe der Essigsäure an gerechnet bleibt das Gemisch g e n a u (!) 10 Min. stehen. Nach dieser Zeit wird das nicht verbrauchte Thiosulfat nach Zugabe von 50 ml Wasser und Stärkelsg. mit 0.01 n KJ_3-lsg. zurücktitriert. 1 Mol Sulfenamid verbraucht 1 Mol Thiosulfat :

$$RSNR_2' + H_2S_2O_3 \longrightarrow RS\text{-}S_2O_3^{\ominus} + [R_2'NH_2]^{\oplus}$$

Diese Reaktion war bislang nur auf aromatische Sulfenamide angewandt worden. Es gelang in der vorliegenden Arbeit, diese Titration nicht nur auch auf aliphatische Sulfensäureamide, sondern auch auf die Cycloalkyl-dialkylamino-disulfane anzuwenden:

$$RSSNR_2' + H_2S_2O_3 \longrightarrow RSS\text{-}S_2O_3^{\ominus} + [R_2'NH_2]^{\oplus}$$

e. Halbmikrobestimmung von Schwefel und Chlor

Der Gehalt an Schwefel und Chlor kann nebeneinander durch Verbrennung der Substanz nach einer modifizierten Hölscher-Methode über einem Pt-Kontakt bei 600°und nachfolgende Absorption in 5% H_2O_2 bestimmt werden. Bei Substanzen, die gleichzeitig Stickstoff enthalten, kann man nicht die Gesamtsäure titrieren, sondern muß das Sulfat komplexometrisch titrieren. Recht gute Ergebnisse erzielte ich auch bei Anwendung der Kolben-Verbrennung nach Schöninger [68]).

L i t e r a t u r h i n w e i s e

1 vgl.F.Asinger, Chemie u.Technologie d.Paraffinkohlenwasserstoffe, Akademie-Verlag Berlin 1961, S. 157

2 J.L.Speier J.Amer.Chem.Soc. 73, 826 (1952)

3 vgl.H.Eckoldt in: Houben-Weyl, Methoden d.Organischen Chemie, Bd.IX , S. 411 ff. G.Thieme Verlag Stuttgart

4 Eugen Müller u.Mitarbb., Angew.Chem.71, 229-36 (1959)

5 Eugen Müller (Zusammenfassung u.Literaturangaben) Melliand Textilber. 44, 484 (1963)

6 R.G.R.Bacon u.R.G.Guy, J.Chem.Soc.Lond.1961, 2428,2436

7 Eugen Müller u.H.Huber, Chem.Ber. 96, 670 (1963)

8 Eugen Müller u.H.Huber, Chem.Ber. 96, 2319-26 (1963)

9 Eugen Müller u.E.W.Schmidt, Chem. Ber. im Druck

10 H.Huber Dissertation Tübingen Juli 1962

11 H.Spandau u.H.Hattwig, Z.anorg.allg.Chem.311, 32-9(1961)

12 Eugen Müller u.Mitarbb., Chem. Ber. 88, 165-77 (1955) Chem. Ber. 88, 1891-905 (1955)

13 US Pat. 2 046 090 (1933), Chem.Abstr.33, 2911 (1939)

14 M.S.Kharasch u.K.Eberly, J.Amer.Chem.Soc.63,625 (1941)

15 Eugen Müller, D.Fries u.H.Metzger, Chem.Ber.90,1197(1957)

16 Eugen Müller u.H.Metzger, Chem.Ber. 90, 1184 (1957)

17 E.Gutschik u.V.Prey, Monatsh.Chem. 92, 827 (1961)

18 G.A.Russel J.Amer.Chem.Soc. 80, 4997 (1958)

19 Eugen Müller u.G.Schmid, unveröffentlicht

20 H.B.Hass u.Mitarbb., Ind.Engng.Chem. 27, 1192 (1935) Ind.Engng.Chem. 28, 333 (1936)

21 H.Brintzinger u.Mitarbb., Chem.Ber. 87, 320 (1954)

22 R.Graf Chem.Ber. 85, 9 (1952)

23 G.A.Russel J.Amer.Chem.Soc. 80, 4997 (1958)

24 R.Graf Liebigs Ann. 578, 50-82 (1952)

25 R.G.R.Bacon u.R.G.Guy, J.Chem.Soc.Lond. 1960, 318

26 R.G.Sowden u.N.Davidson, J.Amer.Chem.Soc. 78, 1291(1956)

27 Eugen Müller u.G.Schmid, Chem.Ber. 94, 1364-72 (1961)

28 W.G.Leighton u.G.S.Forbes, J.Amer.Chem.Soc.52,3139(1930) J.Amer.Chem.Soc.56,2363(1934)

29 C.Walling, Free Radicals in Solution,NewYork 1957,S.323

30 A.H.Spong J.Chem.Soc.Lond. 1934, 485-92

31 Eugen Müller Unveröffentlichte Arbeiten

32 H.Barzynski u.D.Hummel, Z.Phys.Chem.N.F.33, 352-68(1962)

33 T.M.Lowry u.G.Jessop, J.Chem.Soc.Lond. 1929, 1421
34 H.Brintzinger u.Mitarbb., Chem.Ber. 83, 87 (1950)
35 H.Brintzinger u.Mitarbb., Chem.Ber. 85, 338 (1952)
36 H.Brintzinger u.Mitarbb., Chem.Ber. 85, 455 (1952)
37 N.Kharasch u.Mitarbb., Chem.Reviews 39, 269 (1946)
38 H.Brintzinger u.M.Langheck,Chem.Ber.86, 557 (1953)
39 H.Brintzinger u.H.Schmahl, Chem.Ber.87, 314 (1954)
40 H.Brintzinger u.M.Langheck,Chem.Ber.87, 325 (1954)
41 C.M.Himel u.L.O.Edmonds, US Pat. 2 572 845
42 H.Rheinboldt u.F.Mott, Chem.Ber. 72, 668 (1939)
43 E.Schneider Chem.Ber. 84, 911 (1951)
44 R.T.Major u.L.H.Petterson, J.Amer.Chem.Soc. 78,6181(1956)
45 H.Böhme u.E.Schneider, Chem.Ber. 76, 483 (1943)
46 H.Rheinboldt u.E.Motzkus, Chem.Ber. 72, 657 (1939)
47 Eugen Müller u.Mitarbb., Liebigs Ann.645, 36-52(1961)
48 O.Foss Acta Chem.Scand. 1, 307 (1947)
49 Schönberg u.Mitarbb., Chem.Ber. 62, 1663(1929)
50 E.Böhme Liebigs Ann. 617, 62 (1958)
51 J.Strating u.H.J.Backer, Rec.trav.chim. 69, 638 (1950)
52 M.W.Farlow u.F.K.Signaigo,USPat.2402614,Chem.Abstr.40,5763
53 R.L.Moldavskii, J.Gen.Chem.USSR 4,307(1934),C.A.29,1814
54 H.Böhme u.G.v.Ham, Liebigs Ann. 617, 62 (1958)
55 F.Fehèr u.W.Kruse, Chem.Ber. 91, 2528 (1958)
56 G.Brauer, Handb.d.präp.anorg.Chemie,2.Aufl.Stuttgart 1960
57 R.Riemschneider u.G.Orlick, Monatsh.Chem.84,313(1953)
58 K.Witte Dissertation Tübingen 1961, S. 94
59 I.B.Douglass u.Mitarbb., J.Amer.Chem.Soc.74, 5770(1952)
60 DBP 804572, Chem.Abstr. 46, 529(1952)
61 Bost J.Amer.Chem.Soc. 55, 4956 (1933)
62 B.Weibull, Arkiv Kemi,Mineral.,Geol.23A,No.18(1946)
63 W.E.Vaughan u.F.F.Rust, J.Org.Chem. 7, 472 (1942)
64 Tits-Skvortsova u.Mitarbb., Doklady Akad.Nauk SSSR 84,741(1952),Chem.Abstr. 47,3247
65 L.A.Walter J.Amer.Chem.Soc. 67, 655 (1945)
66 E.S.Blake J.Amer.Chem.Soc. 65,1267 (1943)
67 H.Böhme in: Houben-Weyl,Meth.d.org.Chemie, IX,S.53
68 W.Schöninger Microchimica Acta 1956, 869-76
69 Loevenich u.Mitarbb., Chem.Ber. 62, 3097 (1929)
70 F.Feher u.H.Münzner, Chem.Ber. 96, 1131 (1963)

L e b e n s l a u f

Am 16. April 1935 wurde ich als Sohn des städt. Gartenbaudirektors Wilhelm Schmidt und seiner Ehefrau Margot, geb.Kmitta, in Essen/Ruhr geboren. Von 1941 an besuchte ich die Volksschule in Essen und nach unserer durch die Kriegsereignisse bedingten Evakuierung ab 1943 die Volksschule in Biedenkopf/Lahn. Von 1946 bis 1949 war ich Schüler am Oberrealgymnasium in Biedenkopf, von 1949 an Schüler des mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweiges am Helmholtz-Gymnasium in Essen, an dem ich im März 1955 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommersemester 1955 begann ich mein Studium an der Philipps-Universität Marburg und wurde nach der Arbeitsplatzprüfung im Wintersemester 1955/56 zum Chemie-Studium zugelassen. In den beiden folgenden Semestern war ich Hilfsassistent im anorganisch-qualitativen Praktikum des Chemischen Institutes. Als Abschlußarbeit für das anorganische Praktikum führte ich eine Arbeit über einen Eisen-rhodano-ammin-Komplex in Divers'scher Lösung aus.

Im Juli 1958 legte ich in Marburg mein Diplomchemiker-Vor - examen ab und setzte danach mein Studium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen fort. In den Sommerferien 1959 arbeitete ich als Ferienpraktikant im Max-Planck-Institut f.Kohlenforschung Mülheim/Ruhr, in der Abteilung von Herrn Dr. Köster. Im Februar 1961 absolvierte ich das mündliche Diplomchemiker-Hauptexamen und war seitdem mit der Anfertigung der Diplomarbeit und der Promotionsarbeit beschäftigt. Seit Mai 1962 verwalte ich eine Assistentenstelle im Chemischen Institut der Universität Tübingen.
Im August 1962 ging ich mit Hildegard Breuninger die Ehe ein.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Herren Professoren H.Hellmann (Org.Chemie), G.Kortüm (Phys.Chemie), H.Kuhn (Phys. Chemie), C.Mahr (Analyt.Chemie), Eugen Müller (Org.Chemie), W.Rüdorff (Anorg.Chemie), H.Siedentopf (Astronomie) und W.Walcher (Physik).